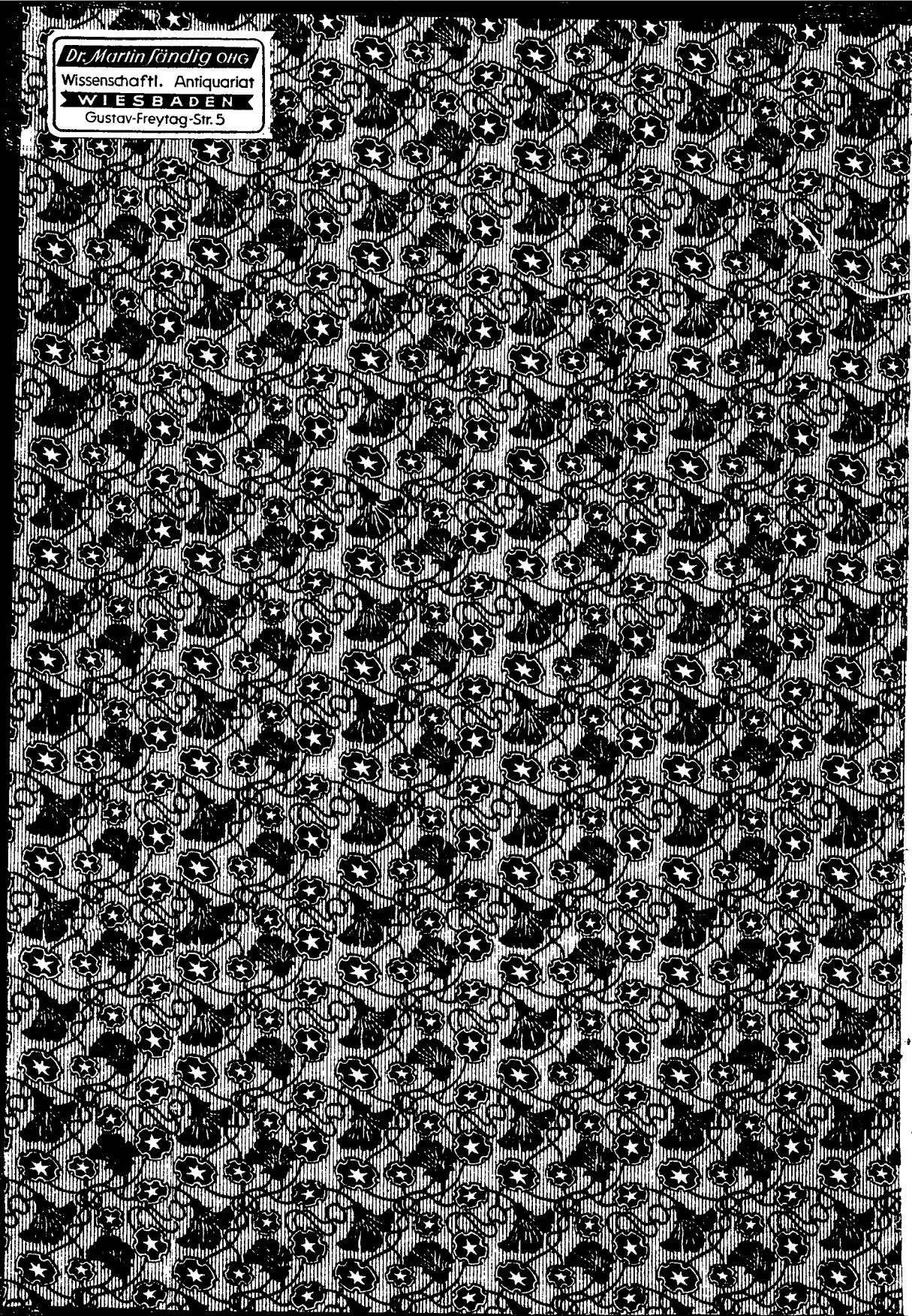


Dr. Martin Sändig oHG

Wissenschaftl. Antiquariat

WIESBADEN

Gustav-Freytag-Str. 5



Bibliothek Wasser und Umwelt
(TU Darmstadt)



61624244

20131674

1

pf

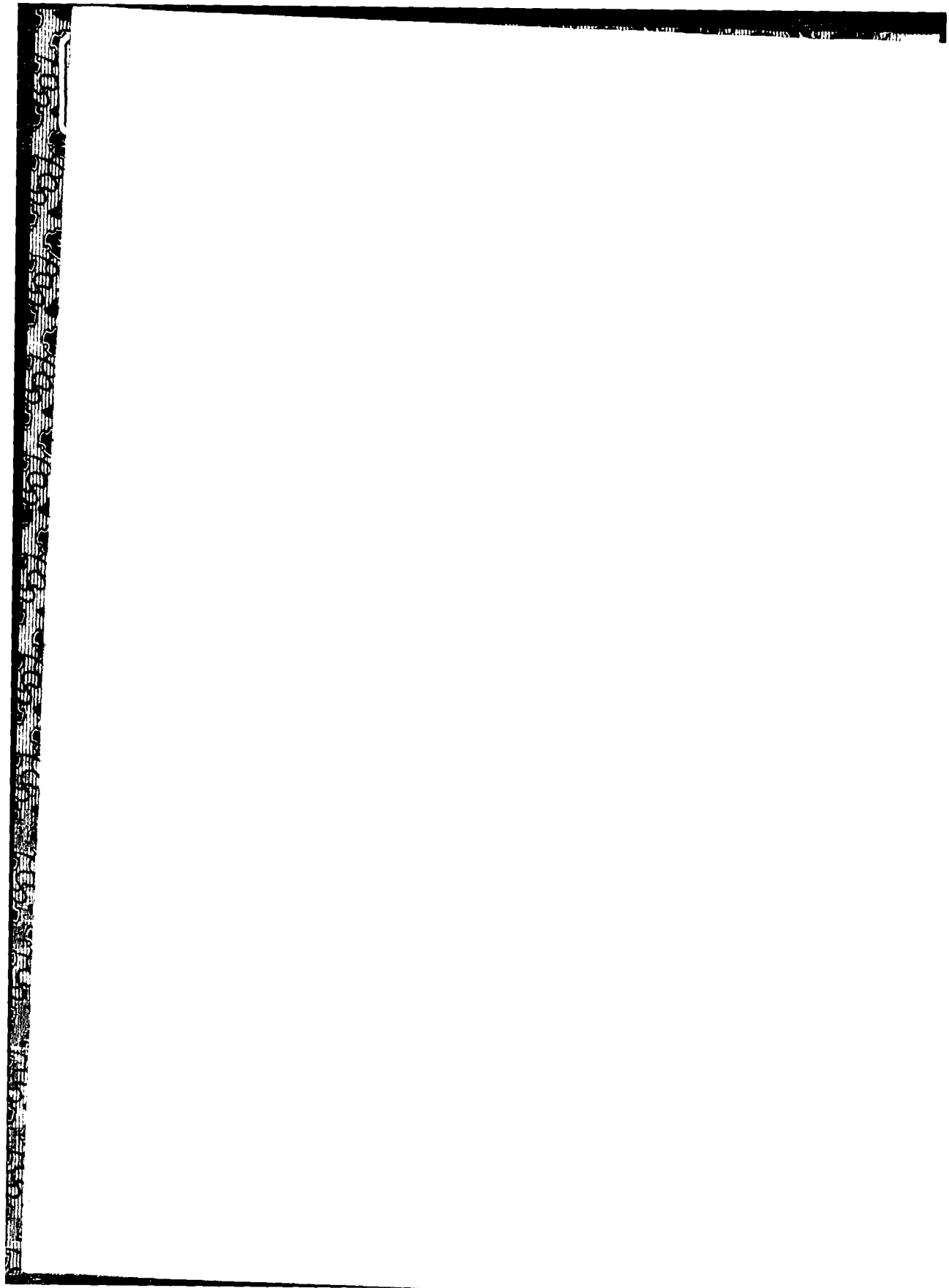
LEHRSTUHL FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERBESEITIGUNG UND STADTBAUWESEN
TECHNISCHE HOCHSCHULE DARMSTADT

INSTITUT FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERBESEITIGUNG UND RAUMPLANUNG
6100 DARMSTADT, PETERSENSTRASSE 13

Inv.-Nr. 13986a
Dr. H. Wenzl ^{13v}
Burg Gretesch
Post Lüstringen bei Osnabrück

66-130

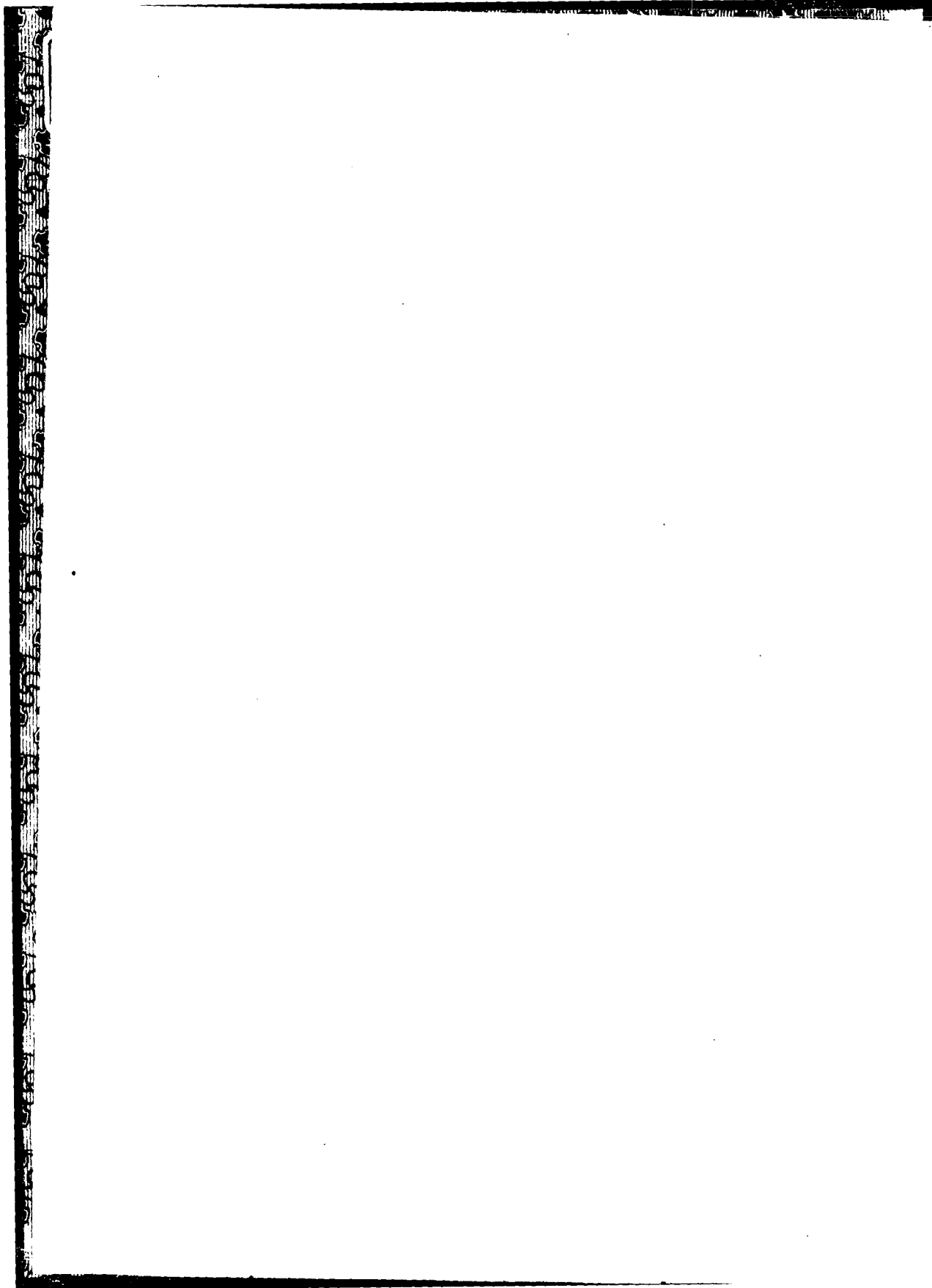
08.2.81 -1



**LEHRSTUHL FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERBESEITIGUNG UND STADTBAUWESEN
TECHNISCHE HOCHSCHULE DARMSTADT**

**INSTITUT FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERBESEITIGUNG UND RAUMPLANUNG
6100 DARMSTADT, PETERSENSTRASSE 13**

KOLLOIDCHEMIE



INSTITUT FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERBESEITIGUNG UND RAUMPLANUNG
6100 DARMSTADT, FETTERSTRASSE 13

KOLLOIDCHEMIE

EIN LEHRBUCH

VON

RICHARD ZSIGMONDY

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN
DIREKTOR DES INSTITUTS FÜR ANORGANISCHE CHEMIE
DR. ING. H. C., DR. MED. H. C.

FÜNFTE, VERMEHRTE
UND VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE AUFLAGE

I. ALLGEMEINER TEIL
MIT 7 TAFELN UND 34 FIGUREN IM TEXT

LEHRSTUHL FÜR WASSERVERSORGUNG,
ABWASSERBESEITIGUNG UND STADTBAUWESEN
TECHNISCHE HOCHSCHULE DARMSTADT



LEIPZIG
VERLAG VON OTTO SPAMER

1925

20131674

1

**Universitäts- und
Landesbibliothek
Darmstadt**

Copyright 1925 by Otto Spamer, Leipzig.



Druck
der Spamerschen
Buchdruckerei in Leipzig

Vorwort zur ersten Auflage.

Die rasche Entwicklung der Kolloidchemie in den letzten Jahren hat es mit sich gebracht, daß eine große Menge von Einzeltatsachen bekannt wurde, von denen viele auch allgemeinere Bedeutung besitzen. Die sachgemäße Zusammenfassung einer Anzahl von derartigen Einzeltatsachen führt zu Regeln und Gesetzmäßigkeiten, die entweder für gewisse Gruppen oder zuweilen auch für die Gesamtheit der Kolloide Geltung haben können.

Die Bedeutung derartiger Verallgemeinerungen steht außer Zweifel; die korrekte Verallgemeinerung stellt aber hohe Anforderungen an das Taktgefühl und die Selbstkritik des Naturforschers:

Nicht leicht ist man so sehr der Gefahr ausgesetzt, durch Verallgemeinerung den Tatsachen Gewalt anzutun, ja unbewußt die Unwahrheit zu verkündigen, als auf dem Gebiete der Kolloidchemie, die eine große Zahl von Systemen zu behandeln hat, deren individuelle Eigenart nicht immer genügend berücksichtigt wird, vielleicht auch nicht genügend bekannt ist.

Im vorliegenden Buche war ich darum bestrebt, der korrekten Darstellung der Verhältnisse dadurch möglichst nahezukommen, daß ich das Hauptgewicht auf die Beschreibung der kolloiden Systeme legte. Dabei fand sich reichlich Gelegenheit, auf Tatsachen oder Forschungen von allgemeinerer Bedeutung bei jenen Kolloiden hinzuweisen, an welchen diese Tatsachen entdeckt, an welchen die betreffenden Untersuchungen angestellt worden sind.

Der allgemeine Teil konnte dementsprechend entlastet werden. Er umfaßt die Einleitung, einen Beitrag zur Systematik, die Eigenschaften der Kolloide und einen Beitrag zur Theorie. Wie auch im speziellen Teile, wurde hier weniger Vollständigkeit angestrebt, als vielmehr näheres Eingehen auf einzelne Fragen von allgemeiner Bedeutung. Bei den Eigenschaften der Kolloide sind besonders die elektrischen ausführlicher berücksichtigt, deren eingehendere Besprechung zum Verständnis der Theorie der Peptisation sowie der Reaktionen und Eigenschaften der durch Peptisation erhaltenen Kolloide erforderlich war.

Manchem Leser, der nur einen flüchtigen Einblick in die Eigentümlichkeit der Kolloide gewinnen will, werden vielleicht die zusammenfassenden Übersichten, welche einzelnen Gruppen von Kolloiden vorangestellt sind, willkommen sein.

Das Buch wendet sich an alle, die mit Kolloiden zu tun haben, nicht nur speziell an den Technologen, obgleich es einer Verabredung mit Herrn Professor *Ferdinand Fischer* gemäß seiner Sammlung: „Chemische Technologie

in Einzeldarstellungen“ einverleibt wurde. Ich bin daher Herrn Professor *Fischer* und der Verlagsbuchhandlung sehr zu Dank verpflichtet, daß ihr Entgegenkommen es ermöglicht hat, durch Veranstaltung zweier Ausgaben der Auflage dem Charakter des Buches Rechnung zu tragen und seine Verbreitung auch in nicht chemisch-technischen Kreisen zu ermöglichen.

Meinen Assistenten, den Herren Dr. *W. Bachmann* und Dr. *A. v. Galecki*, spreche ich für die Durchsicht der Korrekturen meinen besten Dank aus, vor allem Herrn Dr. *R. Heyer*, der mit Sorgfalt die Anmerkungen redigiert und mit den Originalen verglichen hat, und dem ich die Zusammenstellung der im Buche berücksichtigten Farbstoffe im Anhang übertrug.

Anfangs war auch Herr Dr. *Ludwig Oldenberg* an der Korrektur beteiligt; ein Unglücksfall hat dem Wirken dieses talentvollen jungen Chemikers ein plötzliches Ende bereitet. Auch seiner sei hier in dankbarer Erinnerung gedacht.

Göttingen, im März 1912.

Richard Zsigmondy.

Vorwort zur fünften Auflage.

Der tiefere Einblick, welcher auf Grund sorgfältiger Untersuchungen der verschiedenartigsten Kolloidsysteme im Laufe der Jahre gewonnen wurde, ließ den Entschluß zu einer vollständigen Umarbeitung meines Lehrbuches der Kolloidchemie reifen.

Viele an einzelnen Kolloiden gemachten Beobachtungen und Erfahrungssätze, die früher in den speziellen Abschnitten behandelt wurden, haben eine so weitgehende Bestätigung gefunden, daß sie nunmehr Zusammenfassend im allgemeinen Teil besprochen werden konnten.

Um klare Vorstellungen über die Mannigfaltigkeit der bei den Kolloiden anzutreffenden strukturellen Eigentümlichkeiten zu gewinnen, genügt es nicht mehr, sie als Zerteilungen überhaupt mit mehr oder weniger feinen Teilchen mit größerer oder kleinerer spezifischer Oberfläche zu betrachten, man muß in erster Linie trachten, die Größe, Beschaffenheit und die räumliche Lagerung der Einzelteilchen zueinander zu ergründen.

Der Weg, der hier aus dem Gebiete der Hypothesen in das der experimentell gesicherten Erfahrungstatsachen hinüberführte, war mühevoll, aber auch lohnend.

Es war insbesondere die systematische ultramikroskopische Untersuchung der Hydrosole und ihrer Zustandsänderungen, welche zur Ermittlung der Größen von Submikronen und deren Beziehungen zueinander bei geeigneten Objekten Aufschluß gaben. Wo die Ultramikroskopie nicht ausreichte,

konnten aus anderen Methoden Rückschlüsse auf räumliche Verhältnisse gezogen werden. Hier haben Ultrafiltration und Ermittlung der Dampfdruckkonzentrationsdiagramme sowie die Untersuchung der Doppelbrechung öfters gute Dienste geleistet.

Die in mehr als zwei Dezennien auf diesem Gebiete gewonnenen Erfahrungen fanden eine wesentliche Stütze und Erweiterung in den röntgenographischen Untersuchungen nach der *Debye-Scherrerschen* Methode.

Es kann nicht mehr bezweifelt werden, daß krystalline Teilchen häufig genug, aber nicht immer, wesentliche Bestandteile der kolloiden Lösungen bilden. Auch die kleinsten Goldteilchen sind Kryställchen, die dasselbe Raumgitter aufweisen wie massive Goldkrystalle, und ähnliches gilt *mutatis mutandis* von den Teilchen vieler anderer kolloider Lösungen.

Eine eingehende Betrachtung dieser massiv erfüllten Ultramikronen, der Primärteilchen, die Untersuchung ihrer Beziehungen zueinander, ihr Zusammentreten zu submikroskopischen Aggregaten, den Sekundärteilchen, das Studium der Veränderlichkeit ihrer Abstände und gegenseitigen Lagerung führten zu einer Anzahl von Erfahrungssätzen von allgemeiner Bedeutung, die in dem Abschnitt B, Strukturlehre (Kap. 16–26) zusammengefaßt sind. Einige Verfahren, die bei der Untersuchung der Strukturen nützlich waren, sind in Abschnitt B I kurz behandelt.

Um räumliche Veränderungen in den der Beobachtung nicht mehr zugänglichen lyophilen Kolloiden zu ermitteln, war öfter die Anwendung besonderer Methoden erforderlich, und vielfach hat sich das kolloide Gold als Indikator dabei bestens bewährt.

Die Ergebnisse solcher Untersuchungen haben nicht nur für den Chemiker, der die technischen Schwierigkeiten seiner Verfahren zu überwinden trachtet, sondern auch für den Biologen und Mediziner Interesse, sie geben einen Einblick in Vorgänge, an deren Existenz man früher nicht gedacht hat.

Freilich wird das Bild, das wir uns von den Kolloiden unter diesen Gesichtspunkten machen müssen, viel komplizierter als die Vorstellung, welche man unter vereinfachenden Annahmen gewinnt, etwa unter der Voraussetzung, die Hydrosole seien im allgemeinen Lösungen von Stoffen mit besonders hohem Molekulargewicht, oder Elektrolytlösungen mit Ionen, von denen das eine besonders groß ist od. dgl. m.

Wer aber einen wirklichen Einblick in das Wesen der Kolloide erhalten, wer die Vorgänge beherrschen und Systeme ganz bestimmter Eigenschaften reproduzierbar darstellen will, der wird der Mühe nicht enthoben sein, in die Eigentümlichkeiten und die Vielheit der Kolloidstrukturen und ihre wichtigsten Veränderungen einzudringen, er wird auch die zu weit gehende Schematisierung des Gebietes als irreführend empfinden.

Viel weniger gut erforscht sind die an den Grenzflächen der Kolloidteilchen sich abspielenden molekularen und chemischen Vorgänge. Hier treffen wir auf ein Hauptgebiet einander widersprechender Meinungen. Um — soweit es zur Zeit möglich ist — eine Klärung der Anschauungen anzu-

bahnen und die Gegensätze zu mildern, wurde ein besonderer Abschnitt C über Grenzflächenerscheinungen (Kap. 30—38) eingefügt.

Die Durchsicht dieser Kapitel wird erkennen lassen, daß die Gegensätze zum Teil auf Vernachlässigung der qualitativen Unterschiede der in Betracht gezogenen Erscheinungen zurückzuführen sind.

Die von vielen Forschern durchgeführte eingehende Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Kolloidteilchen im Verein mit ultramikroskopischen Untersuchungen hat zur Aufstellung des neuen Begriffs Mizelle geführt (Kap. 58 und 59).

Die Einführung dieses Begriffes und eines anschaulichen, den Tatsachen entsprechenden Symboles dafür erwies sich als sehr wertvoll für die Erforschung des elektrischen Verhaltens der Kolloide. Dieser Begriff gestattet es, eine Vorstellung über das Wesen der Elektrizitätsträger in einer großen Gruppe von Kolloiden zu bilden, unmittelbar auf der Grundlage experimentell gesicherter Anschauungen über die Struktur von Kolloidteilchen und deren chemische Zusammensetzung.

Die Bestrebungen, den Anteil der Mizelle am Elektrizitätstransport und auch ihre Zusammensetzung festzustellen, haben zu sehr bemerkenswerten Resultaten, insbesondere bei kolloiden Oxyden, Seifen und Farbstoffen, geführt. Es sei hier auf die Arbeit *G. Vargas* und auf die Untersuchungen von *R. Wintgen* und seinen Mitarbeitern hingewiesen, die eine weitgehende Aufklärung auf dem Gebiete der kolloiden Oxyde brachten. Näheres über diese Dinge und die hierher gehörigen Untersuchungsmethoden findet man in dem Abschnitt E: Elektrische Eigenschaften unter chemischen und physikalischen Gesichtspunkten.

Eine Erweiterung der Theorie der Membrangleichgewichte auf Mizellen unter Berücksichtigung der Untersuchung *Bjerrums* über Chromoxydhydrosol findet sich in Kap. 70.

Herrn Privatdozent Dr. *Erich Hückel* bin ich für Mithilfe bei der Behandlung einiger theoretischer Fragen zu Dank verpflichtet, ebenso ihm und auch Herrn Dr. *M. Biltz* für einige kleinere Beiträge.

Es war seit jeher mein Bestreben, überall, wo chemische Reaktionen der Kolloidteilchen zu erwarten waren, diese in den Vordergrund der Betrachtung zu stellen; mannigfache der rein physikalischen Deutung unzugängliche Erscheinungen finden bei Beachtung der chemischen Vorgänge eine einfache Erklärung. Andererseits war es von hohem Interesse, diejenigen Reaktionen der Kolloide näher zu erforschen, die nicht oder nur willkürlich auf chemische Reaktionen zurückgeführt werden können. Auch hier hat besonders das Edelmetall Gold in seiner feinen Zerteilung als Hydrosol ausgezeichnete Dienste geleistet. Gegen die willkürliche Einführung chemischer Hypothesen, die in den Lehren der Chemie keine ausreichende Grundlage finden, mußte mehrfach Stellung genommen werden.

Eine Einteilung der Reaktionen der Kolloidteilchen und die Behandlung der Schutzwirkungen ist in den Schlußkapiteln des allgemeinen Teils gegeben worden.

Wie früher war ich auch diesmal bestrebt, Hypothesen von Erfahrungstatsachen zu trennen.

Im Interesse der Raumersparnis wurde vielfach auf die Ausführungen des speziellen Teils verwiesen; da aber dieser Teil der 5. Auflage noch nicht umgearbeitet ist, wurde auf die betreffenden Stellen der 3. und 4. Auflage Bezug genommen. Für das Verständnis des vorliegenden allgemeinen Teils sind die betreffenden Einzelheiten nicht unbedingt erforderlich.

Den Herren Prof. Dr. *R. Wintgen*, Privatdozenten Dr. *W. Bachmann*, Dr. med. *H. Handovsky* und Dr. *E. Hückel*, ferner den Herren Dr. phil. *P. A. Thiessen*, Dr. phil. *M. Biltz*, Dr. med. *E. Joël* und Dr. med. *P. Uhlenbruck* spreche ich für Durchsicht der Korrekturen meinen besten Dank aus.

Göttingen, im März 1925.

Richard Zsigmondy.

Inhalt.

I. Allgemeiner Teil.

A. Einleitung.

	Seite
1. Zwei Klassen von Lösungen. Grahams Einteilung	1
2. Kolloide und krystalloide Lösungen	4
3. Suspensionen	6
4. Übergänge zwischen Suspensionen und Lösungen	7
5. Diffuse Zerstreuung des Lichtes.	8
6. Ultramikroskopie	9
7. Größenbestimmung	12
8. Größe von Ultramikronen	14
9. Änderung der Eigenschaften mit der Teilchengröße	15
10. Disperse Systeme	17
11. Dialyse und Ultrafiltration	21
12. Allgemeine Eigenschaften der Kolloidlösungen und Mannigfaltigkeit derselben	29
13. Versuche einer Einteilung der Sole nach ihrem Verhalten	32
A) Zwei Typen von Kolloidsystemen	32
B) Einteilung der Hydrosole nach ihren Verhalten beim Eintrocknen	32
14. Anordnung des Stoffes im speziellen Teil	34
15. Verzweigung der Forschungsrichtungen	35

B. Strukturlehre.

16. Nägelis Theorie	37
17. Primär- und Sekundärteilchen	39
18. Eigenschaften, die vom Teilchenabstand abhängen	43
19. Größe der Primär- und Sekundärteilchen	44
1. Variation der Teilchenabstände. 2. Trübung und Teilchengröße	44
20. Aggregatzustand der Primärteilchen. a) Flüssige Protone (Emulsionen)	47
b) Eine besondere Teilchenart (Vacillone)	49
20a. Aggregatzustand der Sekundärteilchen	52
21. Gestalt der Primärteilchen	52
22. Zustandsänderungen	53
23. Über den Bau von Gallerten und Gelen	54
24. Membranstrukturen (mit Tafeln)	61
25. Semipermeable Membranen und Semipermeabilität	65
26. Einfluß der Temperaturänderungen auf Kolloide	70

B 1. Methoden zur Ermittlung von Strukturen.

27. Druck-Konzentrationsdiagramme	73
28. Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung	74
29. Innere Struktur der Primärteilchen (Methode Debye-Scherrer)	76
29a. Andere Methoden zum Studium von Gelen und Oberflächen.	79

C. Grenzflächenerscheinungen.

	Seite
30. Absorption, Adsorption und Sorption	81
I. Grenzflächen homogener Körper	81
A) Homogene feste Stoffe und Gase	81
B) Homogene Flüssigkeiten und Gase	82
C) Homogene feste Stoffe und Flüssigkeiten	82
II. Poröse Stoffe (und Gele) in Gasen und Flüssigkeiten	83
A) Einleitung (Historisches)	83
B) Einteilung der Erscheinungen (Sorptions usw.)	86
30a. Weitere Unterscheidungsmerkmale	90
I. Adsorptionsisotherme	90
II. Gele	92
III. Chemische Vorgänge an der Oberfläche	93
IV. Kolloidreaktionen, die nicht auf chemische zurückgeführt werden können	97
31. Theorien der Adsorption	98
32. Kondensation von Dämpfen	100
33. Flüssigkeitshüllen	102
34. Quellung	105
35. Schichten von molekularer Dicke, Lagerung der Moleküle in Ölhäutchen	109
36. Chemische Reaktionen auf Oberflächen	115
37. Anreicherung von Kolloiden an Oberflächen	117
38. Nachträge zur Sorption	120

D. Kinetische und elektrische Grundlagen.

39. Einleitung	124
--------------------------	-----

I. Kinetische Grundlagen.

40. Bewegung der Ultramikronen	126
41. Sedimentationsgleichgewicht	130
42. Konzentrationsschwankungen	132
43. Diffusion und osmotischer Druck	134
44. Osmotischer Druck und Teilchenzahl	135
45. Einfluß der Elektrolyte auf den osmotischen Druck	136

II. Elektrische Grundlagen.

46. Elektrische Eigenschaften der Kolloidteilchen	138
47. Apparate zur Bestimmung des Wanderungssinns der Teilchen	141
48. Teilchenladung	143
49. Hardys Lehre vom isoelektrischen Punkt	144
50. Entladung der Teilchen	145
51. Größe der Teilchenladung	146
51a. Ladung und elektrisches Potential der Teilchen	148
52. Elektrolytkoagulation	150
53. Koagulationsgeschwindigkeit	152
54. Theorie der Koagulation	153
55. Untersuchung über die langsame Elektrolytkoagulation	158
56. Wertigkeitsregel	159
57. Gegenseitige Fällung der Kolloide	162

E. Elektrische Eigenschaften unter chemischen und physikalischen Gesichtspunkten.

58. Zwei Anschauungen über das Wesen der Kolloidteilchen und ihre elektrischen Ladungen	165
59. Der neue Begriff „Mizelle“	169

	Seite
60. Das Verhältnis von Masse zu Ladung bei der Mizelle	173
61. Theorie der Peptisation	175
61a. Alkali-peptisation der Zinnsäure	179
61b. Natur der aufladenden Ionen	181
61c. Betrachtung des Verhaltens der Hydrosole	182
61d. Peptisation der Zinnsäure durch Salzsäure	184
61e. Peptisation anderer Kolloide	185
62. Peptisation von Kolloidverbindungen	186
63. Einfluß der Teilchenabstände und des Gelgefüges auf die Peptisation	187
64. Übergänge zwischen Elektrolytlösungen und irreversiblen Hydrosolen	188
65. Zusammensetzung der Mizellen	189
66. Fällungsreaktionen	193
1. Reine Elektrolytfällung	193
2. Elektrolytfällung bei Gegenwart von überschüssigem Peptisationsmittel	194
3. Gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide	195
67. Elektrische Ladung bei krystallinischen Primärteilchen, insbesondere bei kolloiden Salzen	196
68. Physikalische Theorien	198

F. Membrangleichgewichte.

69. Theorie der Membrangleichgewichte bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten	201
70. Erweiterung der Theorie auf Mizellen	205

G. Viscosität, Wärmetönung, Farbe u. a.

71. Viscosität	209
72. Wärmetönung bei Kolloidreaktionen	212
73. Farbe der Hydrosole	213
74. Entstehung von ultramikroskopischen Teilchen kolloider Lösungen	215
75. Krystallisation in Gelen	218
76. Liesegangsche Schichtungen	218

H. Reaktionen der Kolloidteilchen.

77. Rein chemische Reaktionen	222
A) Reaktionen, bei denen die Teilchen vollständig verbraucht werden	222
B) Chemische Reaktionen, bei denen die Substanz der Primärteilchen nur oberflächlich angegriffen wird	222
1. Lösliche Reaktionsprodukte	222
2. Unlösliche Reaktionsprodukte	223
3. Peptisation	223
C) Katalyse	224
78. Kolloidreaktionen, bei denen elektrische Wirkungen in den Vordergrund treten	224
A) Elektrolytkoagulation	224
1. Solche mit deutlich erkennbarem chemischen Charakter	225
2. Fällungsreaktionen mit undeutlich oder nicht erkennbarem chemischen Charakter	225
B) Fällung von negativ geladenem Gold durch positiv geladene Eiweißteilchen	225
C) Gegenseitige Fällung	225
79. Kolloidreaktionen, bei denen weder elektrische Ladung noch chemische Reaktion deutlich in Erscheinung tritt (Schutzwirkungen — Fällung)	226
80. Schutzwirkungen	227
Autorenregister	236
Sachregister	243

A. Einleitung.

1. Zwei Klassen von Lösungen. Grahams Einteilung.

Um sich klarzumachen, was unter Kolloiden verstanden wird, ist es zweckmäßig, vom Begriff „Lösung“ auszugehen. Als Lösungen werden homogene Gemenge oder homogene Mischungen zweier oder mehrerer Stoffe bezeichnet. Bekannte Beispiele sind Zucker oder Kochsalz in Wasser gelöst (auch Kaliumchromat und -permanganat usw.). Der Zucker und die Salze zerteilen sich und verschwinden gleichsam in der Flüssigkeit, und wenn man versucht, sie darin nachzuweisen, so werden Farbe, Geschmack und chemische Reaktionen ihr Vorhandensein anzeigen, aber man ist nicht imstande, Einzelteilchen wahrzunehmen. Auch mit dem besten Mikroskop ist nichts in der Lösung zu erkennen, und der Versuch einer mechanischen Trennung durch Filtration oder Dekantation führt nicht zum Ziele. Dies kommt zum Ausdruck in der Definition: Die Lösungen sind homogene Mischungen zweier oder mehrerer Bestandteile.

Es entsteht nun die Frage: Ist die Homogenität eine vollkommene, d. h. besitzt jedes noch so kleine Raumelement dieselbe Beschaffenheit wie das benachbarte, oder bestehen räumliche Diskontinuitäten, die sich unserer direkten Wahrnehmung entziehen? Zwei philosophische Anschauungen standen sich da gegenüber, die Kontinuitätstheorie und die Atomistik.

Die Kontinuitätstheorie steht auf dem Standpunkt, daß die Lösungen (ebenso wie Flüssigkeiten und Gase im allgemeinen) stetig (undifferenziert) sind, wie sie uns erscheinen, die Atomistik dagegen nimmt räumliche Diskontinuitäten an von der Größenordnung der Moleküle und Atome, und die Elektronentheorie geht noch weiter.

Im Sinne der Molekulartheorie ist also die Homogenität der Gase und Flüssigkeiten nur eine scheinbare, vorgetäuscht durch die Kleinheit der Moleküle und die Unvollkommenheit unserer Beobachtungsmittel. Diese Auffassung wird durch die Erfahrung weitgehend bestätigt, und das Studium der Kolloide hat nicht wenig dazu beigetragen, sie fester zu begründen.

Als *Th. Graham*¹ 1861 die Diffusion gelöster Stoffe näher studierte, fand er große Verschiedenheiten der Diffusionsgeschwindigkeit. So bemerkte

¹ *Th. Graham*: Philos. Transact. 1861, 183; Liebigs Annalen 121, 1 bis 77 (1862).

er, daß Ätzkali schneller diffundiert als Kaliumsulfat, dieses wieder schneller als Zucker oder Magnesiumsulfat. Alle genannten Stoffe wiesen aber ein sehr großes Diffusionsvermögen auf im Vergleich zu einer Reihe von anderen in Wasser gelösten¹ Substanzen, welche nur äußerst langsam diffundieren. Zu diesen, die er Kolloide nannte, gehören Gummi, Dextrin, Caramel, Eiweiß, Gelatine, aber auch viele anorganische Stoffe.

*Grahams
Fundamental-
versuch.*

Bei dem Versuche, nunmehr auch die Diffusion durch Membranen kennen zu lernen, ergab sich ein überraschender Unterschied zwischen den beiden genannten Gruppen von gelösten Stoffen. Die Kolloide vermochten nicht durch Pergamentmembranen zu diffundieren. Die Stoffe der anderen Gruppe — die Krystalloide — durchdrangen dagegen die Membran ganz leicht.

Damit war ein fundamentaler Fortschritt in der Beurteilung der Lösungen erreicht; man lernte zwei Arten derselben unterscheiden, die in vielen Eigenschaften übereinstimmen, in anderen weitgehend voneinander verschieden sind. — *Graham* gab auch eine bequeme Methode an zur Trennung von Kolloiden und Krystalloiden; er bezeichnet sie als Dialyse und seinen Apparat als Dialysator.

*Grahams
Dialysator.*

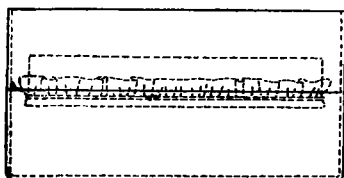


Fig. 1. *Grahams* Dialysator.

Der *Grahamsche* Apparat (Dialysator) ist sehr einfach. Ein zylindrischer Ring (Fig. 1) aus Hartgummi wird mit einer Pergamentmembran versehen derart, daß man die angefeuchtete Membran um den Reif legt und mittels eines Bindfadens fest-

bindet. Der mit der Pergamentmembran bespannte Ring schwimmt in einem größeren Gefäß, das destilliertes Wasser enthält. Die zu dialysierende Lösung wird in das obere Gefäß gebracht und längere Zeit sich selbst überlassen. Unterwirft man z. B. eine Mischung von Zucker und Gummi arabicum, beide in Wasser gelöst, der Dialyse, so diffundiert allmählich der Zucker in das Außenwasser, während das Gummi zurückbleibt; man hat nur für öftere Erneuerung des Außenwassers Sorge zu tragen und dafür, daß die Dialyse so lange fortgesetzt wird, bis keine merklichen Mengen von Krystalloiden (im obigen Fall Zucker) mehr in das Außenwasser hineindiffundieren. Geht man von geeigneten Mischungen aus, z. B. von einer Natriumsilikatlösung, die mit Salzsäure übersättigt ist, so hat man die Möglichkeit, das sich dabei bildende Kolloid, hier die Kieselsäure, in ziemlich reiner Form zu gewinnen. Kleine Mengen von Elektrolyten bleiben fast immer zurück, auf deren Bedeutung später zurückzukommen sein wird.

Definitionen.

Die so erhaltenen Kolloidlösungen nennt *Graham*, wenn sie als Lösungen. **Hydrosole**, mittel Wasser enthalten, **Hydrosole**; wird das Wasser durch Alkohol, Äther, Aceton, Schwefelsäure ersetzt, so erhält man **Alkosole**, **Ätherosole**, **Acetosole**, **Sulfasole**. Im allgemeinen nennt man kolloide Lösungen in orga-

¹ D. h. feinst zerteilten Substanzen. (Vgl. Kap. 2.)

nischen Lösungsmitteln Organosole. Kolloide Lösungen werden überhaupt oft mit dem unschönen Ausdruck „Sole“ bezeichnet. Organosole.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft vieler kolloider Lösungen ist ihre Fähigkeit, bei Entfernung des Lösungsmittels oder unter dem Einfluß von Salzen und anderen Fremdkörpern in gallertartige, halb feste Gebilde überzugehen. Aus Hydrosolen erhält man auf diese Weise Hydrogele, aus Alkosolen Alkogelee usw. Hydrogele.

Bei weiterem Eintrocknen erhält man anscheinend amorphe, feste Rückstände, die ihrerseits glasartig durchsichtig oder porös krümelig oder pulverförmig sein können. — Auch diese von Wasser größtenteils befreiten Rückstände werden meist als Hydrogele oder allgemeiner als Gele bezeichnet, selbst wenn sie sich im Lösungsmittel nicht mehr selbständig zerteilen.

Die Trockenrückstände reversibler Kolloide bezeichnet *Lottermoser*¹ als feste Sole.

Der Übergang der konzentrierteren irreversiblen Hydrosole in den gallertigen Zustand, die Koagulation oder Pektisation, erfolgt oft unvermittelt und hat dann Ähnlichkeit mit dem Erstarren der übersättigten Lösungen eines leicht löslichen Krystalloids unter dem Einfluß von Krystallkeimen. Häufig aber erfolgt die Koagulation allmählich und kann in ihren Vorstufen schon erkannt werden. Auch verdünnte Lösungen koagulieren; man erhält dann keine steifen Gallerten, sondern „amorphe Niederschläge“. Das entstehende Hydrogel ist im Überschuß des reinen Lösungsmittels bei der Koagulationstemperatur nicht oder nur in geringen Mengen löslich.

Koagulation,
Pektisation.

Auf ein Mißverständnis, welches auf die *Grahamsche* Bezeichnung „krystalloid“ und „kolloid“ zurückzuführen ist, sei hier verwiesen:

Krystallisation
der Kolloide

Graham hat ganz richtig bemerkt, daß kolloide Lösungen gewöhnlich amorphe Rückstände hinterlassen (besser „amorph erscheinende“). Daraus ist zuweilen geschlossen worden, daß Kolloide überhaupt nicht krystallisieren. Dies ist nicht richtig. Unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln kann man aus vielen Kolloidlösungen Krystalle züchten. Es gibt z. B. krystallisierte Albumine, Globuline, Hämoglobine usw. Ebenso lassen sich aus kolloidem Silber Krystalle gewinnen.

Ferner müssen die amorph aussehenden Rückstände aus Kolloidlösungen keineswegs notwendig amorph sein, wie oben angedeutet, sie können vielmehr aus ultramikroskopischen Krystallen bestehen, die nur deshalb amorph erscheinen, weil man im Mikroskop nicht mehr die einzelnen Individuen, sondern ein Haufwerk derselben wahrnimmt.

Die ursprüngliche *Grahamsche* Einteilung bezog sich im Prinzip auf die reinen Stoffe. Er bezeichnete diejenigen Stoffe, welche vorzugsweise in kolloiden Lösungen auftraten, als Kolloide, diejenigen, welche sich selbstständig zu krystalloiden Lösungen zerteilten, als Krystalloide.

Grahams
kolloide Stoffe.

Diese Einteilung läßt sich auf Grund einer großen Anzahl von Tatsachen, die allmählich gefunden worden sind, nicht mehr streng aufrechterhalten.

¹ *A. Lottermoser: Über anorganische Kolloide. Stuttgart 1901, S. 2.*

Einerseits gibt es zahlreiche Übergänge zwischen krystalloiden und kolloiden Lösungen, so daß eine scharfe Abgrenzung beider Gebiete kaum möglich wird; diese Schwierigkeit der unscharfen Abgrenzung hat aber die *Grahamsche* Einteilung mit vielen anderen gemein.

Andererseits wiederum gibt es viele Stoffe, deren Lösung je nach dem Lösungsmittel kolloid oder krystalloid sein kann. Ein klassisches Beispiel dafür ist das von *Krafft* näher studierte Natriumstearat, welches in alkoholischer Lösung vollkommen krystalloide, in wässriger Lösung aber vorwiegend kolloide Eigenschaften annimmt. Ebenso verhalten sich die anderen Alkalisalze höherer Fettsäuren. Aus diesen und aus zahlreichen anderen Beispielen geht hervor, daß die *Grahamsche* Einteilung weniger auf chemisch reine, einheitliche Substanzen als vielmehr auf Mischungen derselben Bezug hat. Eine Beschreibung der Kolloide wird demnach nicht die einheitlichen Stoffe und ihre Eigenschaften betreffen (dies ist Gegenstand der allgemeinen oder Experimentalchemie), sondern speziell diejenigen Mischungen von Substanzen, welche kolloide Eigenschaften besitzen.

Auch der Sprachgebrauch rechtfertigt diesen Standpunkt, indem man z. B. als kolloide Kieselsäure, als kolloides Gold oder Platin nicht einheitliche Stoffe, sondern Mischungen von Gold, Platin u. dgl. mit Wasser und anderen Medien bezeichnet, also kolloide Lösungen dieser Stoffe oder deren Mischungen mit Schutzkolloiden. Ebenso werden Gallerten, die niemals chemische Individuen sind, sondern stets feine Gemenge von mindestens zwei Substanzen, als Kolloide bezeichnet. Es ist daher im allgemeinen korrekter, von kolloiden Systemen als von kolloiden Substanzen zu sprechen und unter „Kolloiden“ die kolloiden Systeme zu verstehen.

Kolloide
Systeme.

Trotzdem lassen sich auch einheitliche Stoffe im Sinne von *Graham* als Krystalloide oder als Kolloide bezeichnen, wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß manche Substanzen, mit ihren Lösungsmitteln in Berührung gebracht, ausschließlich krystalloide, andere ausschließlich kolloide Lösungen geben.

2. Kolloide und krystalloide Lösungen.

Grahams
Anschauung.

Wodurch unterscheiden sich kolloide von krystalloiden Lösungen? *Graham*, als Anhänger der Molekulartheorie, nahm an, daß kolloide Lösungen sich von den krystalloiden durch größeres Molekulargewicht der zerteilten Substanz unterscheiden. In der Tat gab diese Annahme eine ausreichende Erklärung für die wichtigsten Eigenschaften derselben: langsamere Diffusion und Unfähigkeit, Pergament zu durchdringen.

Für die Anhänger der Kontinuitätshypothese war diese Erklärung aber ungenügend; da für sie Moleküle nicht existierten, suchten sie nach einer anderen Erklärung, die sich auf Grund inzwischen bekannt gewordener Tatsachen bald fand. *Grahams* Hydrosole waren fast alle klar wie krystalloide Lösungen und keinerlei Heterogenitäten in ihnen wahrzunehmen, nicht einmal mit Hilfe des Mikroskops. Auch mit den üblichen Trennungsmethoden (Dekantation und Filtration durch Papier) ließ sich nichts aus

ihnen abscheiden; sie erscheinen also als homogen im Sinne der Experimentalchemie. Bald aber lernte man Sole kennen, die bei derselben Zusammensetzung je nach der Herstellungsart entweder klar oder stark getrübt waren, und bei denen die Annahme einer Heterogenität (räumlichen Diskontinuität) nahelag; auch verhielten sie sich Elektrolyten gegenüber ähnlich wie feine Suspensionen, z. B. Tontrübungen, deren Heterogenität ja außer Zweifel stand.

Inhomo-
genitäten.

Auch andere Gründe sprachen für die räumliche Unstetigkeit der Kolloidlösungen, selbst der klaren, so daß viele Forscher annahmen, die Sole seien überhaupt nicht zu den Lösungen, sondern zu den Suspensionen zu zählen, zu den heterogenen Systemen, die vom Standpunkt der Kontinuitätslehre von den definitionsgemäß homogenen Lösungen streng zu trennen seien. Man schränkte so den Begriff Lösung auf die krystalloiden Lösungen *Grahams* ein, ganz im Gegensatz zu dem in der Chemie üblichen Sprachgebrauch. Noch heute beobachten wir die üblen Folgen dieser älteren Betrachtungsweise der kolloiden Lösungen, die vor zwei Dezennien nur darum so großen Anklang gefunden hat, weil man über die wahre Natur der Krystalloidlösungen nicht genügend orientiert war, und weil damals die reale Existenz der Moleküle vielfach bezweifelt wurde¹.

Unzweck-
mäßige Ein-
schränkung des
Begriffs
„Lösung“.

Heute wissen wir, daß die Moleküle wirklich existieren, daß jedes Gas, jede Flüssigkeit, wenn sie noch so klar erscheint, mit Molekülen erfüllt ist, die den sie trennenden Raum in schnellster Bewegung durchheilen. Mit dieser Erkenntnis fällt der Homogenitätsbegriff der Kontinuitätslehre.

Wir müssen, um Irrtümern vorzubeugen, die Lösungen ganz allgemein als homogen erscheinende und nicht als homogene Mischungen definieren und dürfen auf Grund der erwiesenen räumlichen Diskontinuität der Hydrosol dieselben nicht von den Krystalloidlösungen scharf trennen, denn auch diese enthalten Diskontinuitäten von der Größenordnung der Moleküle. Auch rein phänomenologisch erscheint eine solche Trennung durchaus willkürlich; seit langem weiß man, daß zwischen Kolloid- und Krystalloidlösungen keine scharfe Grenze besteht, daß es zahlreiche Übergangsglieder gibt zwischen beiden Arten von Systemen, ebenso wie die Kolloide durch Zwischenglieder mit den absetzenden Suspensionen verbunden sind.

Definition der
Lösungen.

Lösungen sind demnach homogen erscheinende Mischungen zweier oder mehrerer Stoffe; bezüglich der Frage, ob eine Lösung zu den Kolloiden oder Krystalloiden zu zählen ist, hat sich als bestimmendes Kriterium noch immer das Durchdringungsvermögen durch gute Pergamentmembranen erwiesen. Stoffe, welche bis zu den Molekülen zerteilt sind, durchdringen im allgemeinen Pergamentpapier, sie sind krystalloid gelöst; nur wenn die Moleküle sehr groß sind, geht ihnen diese Fähigkeit ab; sie haben kolloide Eigenschaften wie Lösungen, in denen die gelösten Stoffe nicht bis zu den Molekülen zerteilt sind, sie sind also kolloide Lösungen.

¹ Vgl. *R. Zsigmondy*: Über Lösungstheorie und Suspensionstheorie. Koll.-Zeitschr. 26, 1 bis 10 (1920).

Kurze Charakteristik der kolloiden Lösungen.

Zusammenfassend und späteren Erörterungen vorgreifend ist hervorzuheben, daß die Kolloidlösungen zwischen den Krystalloidlösungen und den absetzenden Suspensionen stehen, daß sie als wesentliche Bestandteile Ultramikronen — ultramikroskopische Teilchen — enthalten, deren Größe zwischen den mikroskopischen und molekularen Dimensionen liegt, und daß diese Teilchen für die Hydrosole dieselbe Bedeutung besitzen wie die Moleküle für die Krystalloidlösungen. Diese Ultramikronen sind in ununterbrochener Bewegung begriffen, und ihre mittlere kinetische Energie ist dieselbe wie die der Moleküle.

Die kolloiden Lösungen sind durch Übergänge sowohl mit den Krystalloidlösungen wie mit den absetzenden Suspensionen verbunden, sie sollen aber weder der einen noch der anderen Gruppe beigezählt werden, sondern bilden eine Gruppe für sich.

Ob die Teilchen der Kolloidlösungen Moleküle sind im Sinne der Chemie, wie *Graham* angenommen hat, oder Molekularaggregate, läßt sich nur von Fall zu Fall entscheiden. Für beide Fälle sind Beispiele bekannt: bei Hämoglobin sind die Moleküle in der Tat so groß, daß sie Membranen nicht mehr zu durchdringen vermögen, während bei vielen anderen Kolloiden die Aggregation kleinerer Moleküle diese Erscheinung bedingt.

3. Suspensionen.

Dem Chemiker ist der Begriff Suspension schon von der Analyse her geläufig. Er versteht darunter die mechanische Verteilung eines Niederschlags in einer Flüssigkeit, von der er ihn durch Dekantation resp. Filtration durch die üblichen Papierfilter trennt. Feinere trübende Partikel, die die Filter verstopfen und teilweise durch sie hindurchgehen, treten zwar bei chemischen Operationen sehr häufig auf, der Chemiker sucht sie aber, als seinen Zielen hinderlich, zu beseitigen und schenkt ihnen zumeist nur in diesem Sinne Beachtung.

Im Gegensatz dazu hat das Studium der fein zerteilten Materie schon lange die Physiker beschäftigt. Erscheinungen wie das Himmelsblau, die Farben trüber Medien und Fragen, welche die Farbenlehre betreffen, haben Forscher wie *Faraday*, *Tyndall* (auch *Goethe*) u. a. zu einem eingehenden Studium der Einwirkung fein zerteilter Materie auf Lichtstrahlen geführt.

Man entdeckte dabei eine äußerst empfindliche Methode, um das Vorhandensein ganz kleiner Mengen trübender Teilchen, deren Dimensionen weit unter dem Bereich des mikroskopisch Sichtbaren liegen, mit großer Sicherheit nachzuweisen. (*Tyndall*-Effekt.)

Es lag für die Physiker kein Grund vor, das Gebiet der Suspensionen nach unten irgendwie abzugrenzen, und unbewußt gerieten sie so in das Bereich der kolloiden Lösungen der Chemiker. Diese Erweiterung der Begriffe „Suspensionen“ und „trübe Medien“ würde wohl ohne Widerspruch geblieben sein, wenn sie nicht späterhin einen Eingriff in den Sprachgebrauch der Chemie mit sich gebracht hätte. Ein Chemiker wird sich kaum

Erweiterung des Begriffes „Suspension“ durch Physiker.

entschließen, eine vollkommen klar erscheinende Flüssigkeit als trübes Medium oder als Suspension zu bezeichnen, wenn sie die sonstigen Merkmale einer Lösung aufweist. Es handelt sich hier in erster Linie um eine Frage der Systematik¹. Die vielfachen Mißverständnisse, welche auf die Erweiterung des Begriffes Suspension zurückzuführen sind, lassen es wünschenswert erscheinen, den Sprachgebrauch der Chemie aufrechtzuerhalten und zwischen Suspensionen und kolloiden Lösungen zu unterscheiden.

Richtige
Einteilung.

Will man aber Hydrosole und mikroskopische Suspensionen zusammenfassend behandeln, was wegen der Übergänge zuweilen erwünscht ist, dann ist es vorteilhaft, für diesen übergeordneten Begriff einen neuen Ausdruck zu benutzen und von „Zerteilungen“ oder „dispersen Systemen“ zu sprechen.

Zerteilungen
oder disperse
Systeme.

Mit der gemeinsamen Betrachtung aller dieser Systeme ist eine bedeutende Erweiterung des Gebietes verbunden, denn nicht nur die *Graham*-schen Kolloidlösungen und die Suspensionen mit flüssigen Medien werden der Betrachtung unterzogen, sondern auch alle Zwischenstufen sowie die dispersen Systeme mit gasförmigen und festen Medien, die schon lange mit den erstgenannten als wesensgleich erkannt sind.

Wo. Ostwald, der diesem Gegenstand eine eingehende Betrachtung widmete, hat auch eine Einteilung desselben gegeben, die zwar nicht in allen Punkten einwandfrei ist, aber einen guten Überblick über das Gebiet gewährt.

4. Übergänge zwischen Suspensionen und Lösungen.

Vereinzelte Beobachtungen über Zerteilungen, die zwischen dem grobdispersen und dem feindispersen Gebiete lagen, sind wohl schon seit langem bekannt. Die an Dampfstrahlen auftretenden Phänomene haben die Physiker schon seit Mitte des vorigen Jahrhunderts interessiert; auf die Entwicklung der Kolloidchemie sind sie ohne Einfluß geblieben.

Die erste Untersuchung, in welcher zielbewußt die Teilchengröße eines Hydrosols so weitgehend variiert wurde, daß man vom mikroskopischen Gebiet in das der kolloiden Lösungen gelangte, ist von *Picton* und *Linder* ausgeführt worden (vgl. As_2S_3 , III. u. IV. Aufl. Kap. 95).

Verfasser hat dann am kolloiden Golde eine Reihe von Abstufungen der Teilchengröße realisiert, die von absetzenden Suspensionen bis nahe an das molekulare Gebiet hinführen. Schon vorher ausgeführte Versuche mit Goldrubinglas ließen ihn erkennen, daß den genannten Systemen völlig analoge Zerteilungen des Goldes, die in allen optischen Erscheinungen weitgehend mit den Goldhydrosolen übereinstimmen, sich auch in weicheren Glasarten erzielen lassen.

Durch systematische Verdünnung der Kaliumgoldchloridlösung und Reduktion mit Formaldehyd gelangte Verfasser zu immer feineren Goldhydrosolen², deren feinste nur eine schwache diffuse Zerstreuung aufweisen.

¹ Vgl. *Zsigmondy*: Lösungstheorie und Suspensionstheorie. Koll.-Zeitschr. 26, 1 bis 10 (1920).

² Nicht publizierte Untersuchung aus dem Jahre 1899.

Einfluß des
Zerteilungs-
grades.

In der Durchsicht erscheinen die feinsten gelbrot¹. Noch feinere Zerteilungen des Goldes wurden erhalten bei Anwendung des Phosphors als Reduktionsmittel (Verfahren 2, III. u. IV. Aufl. Kap. 40). Die feinsten Zerteilungen zeigten kaum mehr die Spur des Lichtkegels, wenn sie nach der von *Faraday* angegebenen Methode mit Sonnenlicht, das, mit einer Linse gesammelt, in die Flüssigkeit geworfen wird, geprüft wurden. Andererseits konnte man mit dem gleichen Goldgehalt mittelfeine disperse Systeme erzielen, die, enorm getrübt, im auffallenden Lichte das Aussehen von matt geschliffenem Kupfer aufwiesen. Besondere Versuche ergaben, daß die Prüfung mit dem Lichtkegel viel kleinere Substanzmengen erkennen läßt, als die *Bunsensche* Spektralanalyse². Der Gedanke lag nahe, daß die schwache diffuse Zerstreuung der feinsten Goldlösungen auf die Anwesenheit einer Spur von größeren Goldteilchen zurückzuführen sei. Diese Frage mußte entschieden werden, eine Reihe anderer eröffneten sich: Schweben die Teilchen ruhig in der Flüssigkeit oder fallen sie unter dem Einfluß der Schwerkraft zu Boden? Welche Größe besitzen die Einzelteilchen und wie sind sie gefärbt? Probleme dieser Art drängten nach Entscheidung und gaben den Anstoß zur Ausbildung der Ultramikroskopie. Die Anwendung dieser Methode auf Hydrosole usw. brachte die Antwort auf die erwähnten Fragen; es zeigte sich u. a., daß man sowohl in Glas als in wässriger Flüssigkeit recht gleichteilige disperse Systeme des Goldes erhalten kann, und daß die Abnahme der Intensität des *Faradayschen* Lichtkegels mit zunehmendem Feinheitsgrad in erster Linie auf eine Verminderung der diffusen Zerstreuung des Lichtes an den Einzelteilchen zurückzuführen ist.

5. Diffuse Zerstreuung des Lichtes.

Fällt ein Lichtstrahl auf ein grobes Pulver, so wird das Licht von den Einzelteilchen nach verschiedenen Richtungen hin zurückgeworfen (reflektiert). Ist der Stoff, aus dem das Pulver besteht, farblos, so erscheint dasselbe undurchsichtig weiß und ähnlich auch seine Aufschlammung in einer Flüssigkeit, deren Brechungsexponent von dem des pulverisierten Stoffes verschieden ist. Sind die Teilchen eines dispersen Systems aber recht klein, so sind sie bei gewöhnlichem Tageslicht nicht immer als Trübung bemerkbar, man muß vielmehr zuweilen eine recht intensive Beleuchtung verwenden, um ihr Vorhandensein nachweisen zu können³.

So erkannte bereits *Faraday* die Anwesenheit kleiner Goldteilchen in Goldrubingläsern und anderen „trüben Medien“. Er ließ Sonnenlicht mittels einer Sammellinse in das Innere der Gläser und Flüssigkeiten fallen und bemerkte, daß viele von ihnen die Spur des Lichtkegels

¹ Vgl. Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905.

² Schon bei Anwendung des lichtschwachen Auerlichts konnten weniger als 10^{-8} mg Gold erkannt werden. (*Zeigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide. S. 77.)

³ Die Gesetze der Reflexion gelten bei ultramikroskopischen Teilchen nicht mehr. An Stelle der Reflexion tritt diffuse Zerstreuung (Beugung) des Lichtes auf.

mehr oder minder deutlich erkennen ließen, andere aber „optisch leer“ erschienen¹.

Die Untersuchungen von *Tyndall* und *Lord Rayleigh* lehrten später, daß das von sehr kleinen Teilchen (klein gegen die Wellenlänge des Lichtes) abgebeugte Licht linear polarisiert ist, am vollkommensten in der Richtung senkrecht zum auffallenden Strahl. Dieses Erkenntnis gibt auch eine Möglichkeit, die diffuse Zerstreuung kleiner Teilchen von der ihr sehr ähnlichen Fluorescenz zu unterscheiden. Man läßt ein Bündel annähernd paralleler Strahlen in das zu prüfende Medium einfallen und betrachtet das diffus zerstreute Licht mit Hilfe eines *Nicolschen* Prismas senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles. Man dreht das Prisma während des Durchblickens um seine Achse und beobachtet, ob das Lichtbündel bei gewissen Stellungen verschwindet, bei anderen wieder erscheint; verschwindet es, so liegt linear polarisiertes Licht vor, im anderen Fall teilweise unpolarisiertes Licht oder Fluorescenz².

Die Linearpolarisation des Lichtes an kleinen Teilchen ist als *Tyndalls* *Tyndalls*
Phänomen. Phänomen schon lange bekannt. Wir wissen aus Untersuchungen von *Tyndall*, daß sie um so deutlicher eintritt, je kleiner die Teilchen sind, und daß die Polarisation nur dann vollständig ist, wenn die Ultramikronen klein gegen die Wellenlängen des Lichtes sind. *Tyndall* hat das Phänomen an Dampfstrahlen studiert, deren Teilchengröße er in sinnreicher Weise variieren konnte. *Rayleigh* hat die Theorie dieser Polarisation gegeben und gefunden, daß die Intensität des zerstreuten Lichtes umgekehrt proportional ist der vierten Potenz der Wellenlänge, ferner daß die Strahlung eines Einzelteilchens proportional ist dem Quadrat des Teilchenvolumens. Es werden also hauptsächlich die kürzeren Wellenlängen abgebeugt, und die Strahlung nimmt rapide ab mit abnehmender Größe der Ultramikronen. Bekanntlich ist das Blau des Himmelslichtes auf diese diffuse Zerstreuung des Lichtes an kleinen Teilchen, ja nach *Rayleigh* an den Molekülen selbst zurückzuführen.

6. Ultramikroskopie.

Zur Sichtbarmachung nicht zu kleiner ultramikroskopischer Teilchen in Hydrosolen kann man sich einer einfachen Methode bedienen, welche Verfasser in seiner Monographie „Zur Erkenntnis der Kolloide“ (S. 79 bis 81) beschrieben hat. Zur Sichtbarmachung kleiner Submikronen ist dagegen ein gutes Ultramikroskop erforderlich. In Fig. 2 ist schematisch das Ultramikroskop von *Siedentopf* und *Zsigmondy*³ gezeichnet.

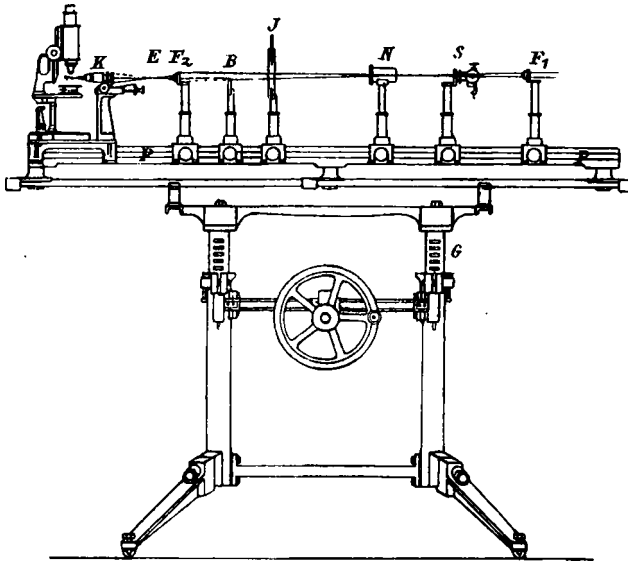
¹ Z. B. Krystalloiddösungen wie Kaliumchromat; der Ausdruck optisch leer rührt von *Sprung* her und bedeutet, daß die Spur des Lichtkegels in der betreffenden Flüssigkeit nicht mehr nachweisbar ist.

² Nach *Weigert* [Verh. d. Deutsch. phys. Ges. (3) 1, 100 (1920)] und anderen Forschern ist das Fluorescenzlicht auch teilweise polarisiert. Ob es sich um Fluorescenzlicht oder Tyndalllicht handelt, kann durch spektrale Untersuchung des auffallenden und ausgestrahlten Lichtes entschieden werden.

³ H. *Siedentopf* u. R. *Zsigmondy*: *Drudes Annalen d. Phys.* (4) 10, 1 bis 39 (1903).

Spaltultra-
mikroskop.

Als Lichtquelle dient die Bogenlampe oder besser noch das Sonnenlicht. Das Fernrohrobjektiv F_1 entwirft ein Bild der Lichtquelle auf den Bilateral-



Maßstab 1 : 20.

Fig. 2. Spaltultramikroskop.

verstellbaren kleinen Tischchen. Zur Untersuchung von Flüssigkeiten dient die Küvette (Fig. 3), die in geeigneter Weise am Objektiv des Beobachtungsmikroskops selbst angebracht ist und gleichzeitig mit dem Mikroskoptubus mittels der Mikrometerschraube desselben höher und tiefer gestellt werden kann. Diese Einrichtung gestattet nicht nur ein leichtes und sicheres Einstellen, sondern ermöglicht nach einmal erfolgtem Einstellen die Untersuchung zahlreicher Flüssigkeiten hintereinander. Es ist nur erforderlich, daß die Flüssigkeit aus der Küvette herausgewaschen und durch eine andere ersetzt wird.

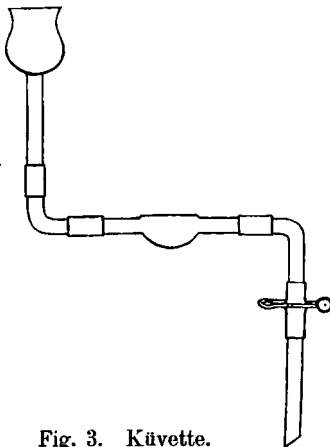


Fig. 3. Küvette.

Immersions-
ultramikroskop.

Ein anderes Ultramikroskop, bei dem gleichfalls Seitenbeleuchtung zur Anwendung kommt und bei dem gutes Dunkelfeld mit großer Helligkeit

spalt S , ein zweites Fernrohrobjektiv F_2 von 80 mm Brennweite bildet den Spalt in der Bildebene E des Kondensors K reell ab. Als Kondensor dient das Mikroskopobjektiv K , welches das Bild des Lichtspaltes abermals verkleinert im Präparat entwirft. Auf dieses Bild wird das Beobachtungsobjektiv eingestellt. J und B sind Blenden, N ein Nicol'sches Prisma (für die gewöhnliche Untersuchung entbehrlich). Das zu untersuchende Präparat befindet sich auf einem in der Höhe

Bezüglich aller dabei nötigen Manipulationen verweise ich auf die zitierte Originalabhandlung und auf das Druckschriftenverzeichnis der optischen Werkstätte von Carl Zeiss (Sign. M 229, Jena 1907). Am besten lernt man den Gebrauch des Ultramikroskops von einem Kundigen.

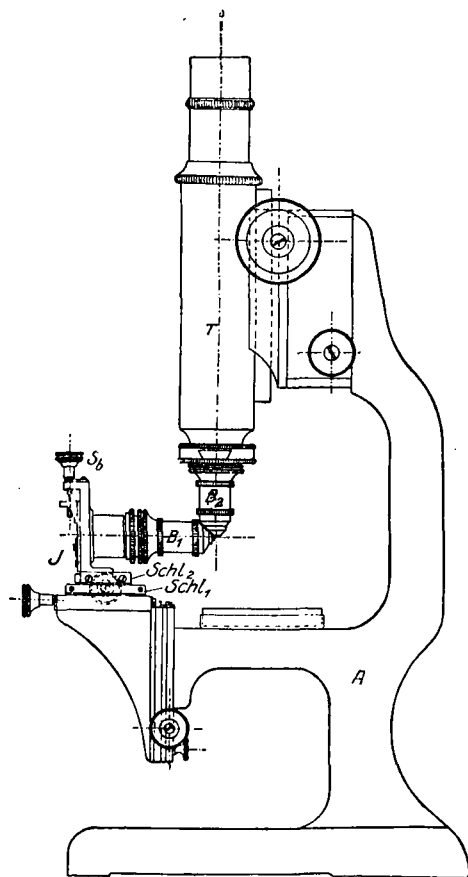


Fig. 4.

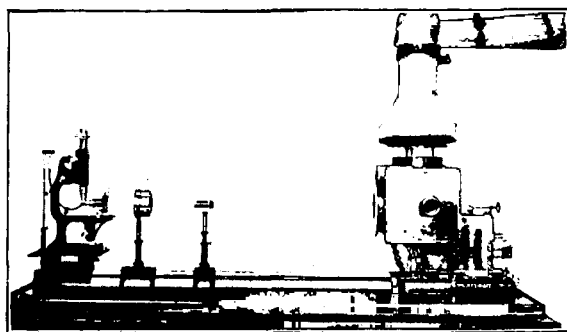


Fig. 4 a.

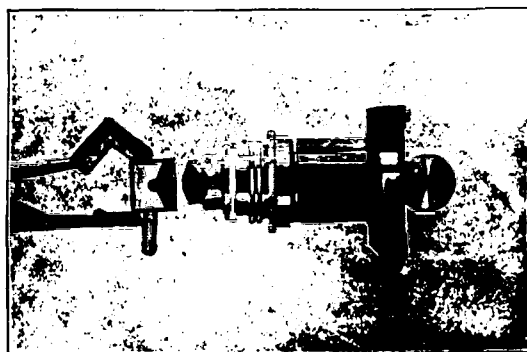


Fig. 4 d.

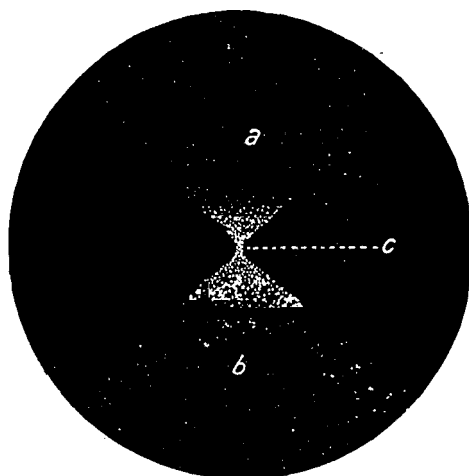


Fig. 4 b.

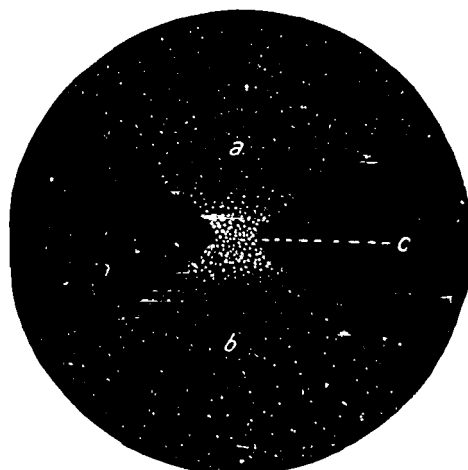


Fig. 4 c.

vereint wird, ist neuerdings vom Verfasser angegeben worden¹. Zur Beleuchtung wie zur Beobachtung dienen Immersionsobjektive hoher Apertur (B_1 und B_2), die — wie aus Fig. 4, Tafel I, ersichtlich — seitlich abgeschliffen sind, um die Einstellung des Beobachtungsmikroskops auf das vom Beleuchtungsobjektiv B_1 entworfene Bild der Lichtquelle zu ermöglichen. Man kann hier im hängenden Tropfen beobachten oder einen als Küvette dienenden Behälter, der mit Gummischlauch und Trichter versehen ist, an das Beleuchtungsobjektiv ansetzen. Man kann ohne Spalt arbeiten und entwirft dann das Bild der Lichtquelle mit Hilfe einer auf Reiter befindlichen Beleuchtungslinse kurzer Brennweite in der Bildebene des Mikroskopobjektives B_1 , oder man verwendet einen Spalt, der dann zweckmäßig — wie aus Fig. 4a ersichtlich — zwischen Kondensor und Beleuchtungslinse gestellt wird.

In Fig. 4b (Tafel I) ist der im Ultramikroskop sichtbare Strahlengang dargestellt. Der Lichtkegel b rührt von den einfallenden, der Lichtkegel a von den austretenden Strahlen her. Die engste Einschnürung bei c entspricht dem Bilde der Lichtquelle; auf diese wird das Beobachtungsmikroskop eingestellt, und dort sind die Ultramikronen hell auf dunklem Grunde sichtbar. Bei Anwendung eines Spalts kann diese Stelle bedeutend verbreitert werden (Fig. 4c, Tafel I). Die Küvette ist oben offen und kann in der aus Fig. 4d ersichtlichen Weise auf das Mikroskopobjektiv B_1 geschoben werden. Inzwischen wurde das Immersionsultramikroskop von *Ehringhaus*² unter prinzipieller Beibehaltung der ursprünglichen Idee mit Abänderungen versehen, die das Instrument für den Gebrauch handlicher gestalten, namentlich auch die Untersuchung fester Stoffe, z. B. von Gläsern, gestatten.

Von zahlreichen anderen ultramikroskopischen Einrichtungen, die konstruiert sind, sei erwähnt diejenige von *Cotton* und *Mouton*, die mit ihrem einfachen Apparat eine Reihe wertvoller Untersuchungen über die elektrische Überführung von Kolloiden und die magnetooptischen Eigenschaften von Hydrosolen, insbesondere des kolloiden Eisenoxys, durchgeführt haben. Eine Zusammenstellung jener Untersuchungen haben *Cotton* und *Mouton*³ 1906 veröffentlicht, woselbst auch die von ihnen gebrauchten Einrichtungen beschrieben sind. Die einfallenden Strahlen werden von einem Glasprisma reflektiert und entwerfen ein Bild der Lichtquelle zwischen Deckglas und Objekträger, gelangen aber nicht in das Beobachtungsmikroskop, weil sie an der Oberfläche des Deckglases total reflektiert werden.

Ebenfalls zwischen Objekträger und Deckglas wird beobachtet bei einem Apparat von *Siedentopf*⁴, der zur Sichtbarmachung von Bakterien

Andere Ultramikroskope.

¹ *R. Zsigmondy*: Phys. Zeitschr. **14**, 975 bis 979 (1913). Handhabung des Immersionsultramikroskops: *Zsigmondy* u. *Bachmann*: Koll.-Zeitschr. **14**, 283 bis 295 (1914). Das Instrument wird von der Firma *R. Winkel*, optische Werkstätte in Göttingen, angefertigt.

² Siehe Prospekt der Firma *R. Winkel*, Göttingen.

³ *A. Cotton* et *H. Mouton*: Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques. Paris 1906.

⁴ *H. Siedentopf*: Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **24**, 104 bis 108 (1907).

dient, ferner bei der Dunkelfeldbeleuchtung mittels Spiegelkondensors von *Reichert*¹ und des Paraboloidkondensors der Firma *Zeiss*, ebenso bei dem Spiegelkondensor von *Ignatowsky*², dem Kardiodkondensor von *Siedentopf*³ und dem konzentrischen Kondensor von *Jentzsch*⁴.

Die zuletzt erwähnten drei Kondensoren ermöglichen eine besonders intensive Beleuchtung der Präparate. Alle diese Instrumente haben aber den Nachteil, daß Staubteilchen, adsorbierte Ultramikronen usw. die Beobachtung zuweilen stören und daß die Herstellung geeigneter Präparate nicht ganz einfach ist.

Nicht alle Teilchen der Hydrosole lassen sich vermittels des Ultramikroskops sichtbar machen. Sehr kleine Teilchen z. B. entziehen sich der Wahrnehmung, und dies hat Veranlassung gegeben zu einer weiteren Einteilung derselben, je nachdem sie vermittels des Ultramikroskops sichtbar gemacht werden können oder nicht.

Einteilung. Ultramikronen. Nach einer von *Siedentopf*⁵ gegebenen Nomenklatur heißen Teilchen, welche unterhalb der Auflösungsgrenze der Mikroskopobjektive liegen, ultramikroskopisch, gleichgültig, ob sie im Ultramikroskop sichtbar gemacht werden können oder nicht. Je nachdem sich das ultramikroskopische Teilchen nun sichtbar machen läßt oder nicht, wird es als submikroskopisch oder amikroskopisch bezeichnet. Die submikroskopischen Teilchen bezeichnet man nach dem Vorschlag des Verfassers⁶ auch kurz als Submikronen, die amikroskopischen als Amikronen.

Grenze d. Sichtbarmachung. Die kolloiden Metalle sind wegen der großen Verschiedenheit der optischen Konstanten von zerteilter Substanz und Medium als besonders günstige Objekte der Ultramikroskopie anzusehen. Bei Rubingläsern ist die Sichtbarmachung noch möglich, wenn die Teilchen nur gegen $6\ \mu\mu$ Durchmesser besitzen. Viel früher erreicht man die Grenze der Sichtbarmachung bei kolloiden Oxyden und bei organischen Kolloiden, und die ultramikroskopischen Teilchen solcher Hydrosole können Amikronen sein, auch wenn sie einen Durchmesser von 30 bis $40\ \mu\mu$ und darüber besitzen.

7. Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen.

Einzelheiten, welche bei der Untersuchung kolloider Lösungen erforderlich sind, finden sich in der mehrfach erwähnten Monographie des Verfassers, „Zur Erkenntnis der Kolloide“, Kap. VI, ausführlich beschrieben⁶. Die Größe

¹ *C. Reichert*: Zeitschr. d. Allg. Österr. Apoth.-Ver. Nr. 6 (1908).

² *W. v. Ignatowsky*: Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie **26**, 387 bis 390 (1909).

³ *H. Siedentopf*: Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **12**, 6 bis 47 (1910).

⁴ *F. Jentzsch*: Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **12**, 875 bis 991 (1910); vgl. ferner *H. Siedentopf*: Über bispärische Spiegelkondensoren für Ultramikroskopie. Annalen d. Phys. (4) **39**, 1175 bis 1184 (1912).

⁵ *H. Siedentopf*: Berl. klin. Wochenschr. **1904**, Nr. 32.

⁶ *R. Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide. S. 87 (1905).

der Teilchen wird am besten durch Auszählen der in einem bestimmten abgegrenzten Volumen des Hydrosols enthaltenen Submikronen festgestellt und nach der Formel

$$l = \sqrt[3]{\frac{A}{s \cdot n}}$$

berechnet, worin A die Masse der zerteilten Substanz in der Volumeneinheit, n die Anzahl der Submikronen in derselben bedeuten; s ist das spez. Gewicht der zerteilten Substanz. Die Formel gilt unter Voraussetzung einer Würfelgestalt der Teilchen und voller Raumerfüllung mit der zerteilten Materie¹.

Eine weitere Voraussetzung ist die, daß die Teilchen untereinander gleich und daß alle sichtbar sind. Bei Vernachlässigung der letzten Bedingung erhält man eine obere Grenze für die Größe der Einzelteilchen, die nicht sehr weit von der wirklichen entfernt ist, wenn die Hauptmenge der Teilchen in Form von Submikronen vorliegt. Ist letzteres nicht der Fall, ist nur ein kleiner Teil der Kolloidteilchen sichtbar, so kann man zu sehr fehlerhaften Resultaten kommen². Bei genauerer Beachtung der Vorschriften kann man hingegen zu sehr brauchbaren Werten der mittleren Teilchenzahl gelangen. So hat *Wiegner*³ gezeigt, daß man bei Auszählung geeigneter Goldhydrosole so weit übereinstimmende Resultate erhalten kann, daß die zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Beobachtern an demselben Sol ermittelten Teilchenzahlen innerhalb der durch die Ausgleichsrechnung zu ermittelnden Fehlergrenzen liegen. Bei amikroskopischen Hydrosolen gelingt es zuweilen, die Teilchengröße zu ermitteln, wenn die Amikronen die Eigenschaft haben, in übersättigter Lösung ins submikroskopische Gebiet hineinzuwachsen (vgl. koll. Gold, III. u. IV. Aufl. Kap. 40 [3]).

Was die Grenzen der Sichtbarkeit anlangt, so ist folgendes zu bemerken: Selbst deutlich sichtbare Submikronen können nicht mehr einzeln wahrgenommen werden, wenn ihre Abstände kleiner sind als die Grenze des Auflösungsvermögens der Mikroskope. Man erreicht dann Sichtbarmachung durch Verdünnen der kolloiden Lösung.

Es gibt aber viele Hydrosole, welche selbst bei beliebiger Verdünnung keine Ultramikronen mehr erkennen lassen (amikroskopische). Dies hängt ab sowohl von der Teilchengröße wie von den optischen Konstanten von zerteilter Materie und Medium. Bei kolloiden Metallen liegen die Verhältnisse für die Sichtbarmachung sehr günstig, bei organischen und vielen anorganischen Kolloiden viel weniger.

Der Verfasser⁴ schrieb darüber im Jahre 1906: „Auch aus dem Umstande, daß einzelne Lösungen im Ultraapparat keine Einzelteilchen auf-

¹ Die Methode selbst und ihre Fehlerquellen sind ausführlich behandelt bei *H. Siedentopf* und *R. Zsigmondy*: *Drudes Annalen d. Phys.* (4) 10, 16 bis 29 (1903).

² Die durch Auszählen bestimmte mittlere Teilchengröße kann dann um ein Vielfaches den wahren Wert derselben übertreffen. Solche Fälle können eintreten, wenn man mit nicht genügend intensivem Licht oder mit unvollkommenen Apparaten arbeitet. Darauf dürften wohl auch einige ganz fehlerhafte Bestimmungen der Teilchengröße zurückzuführen sein, welche in der Literatur zu finden sind (siehe *Abeggs* Handbuch II, 1, S. 741, 843). Für kolloides Silber wird der Teilchenradius zu $1,7 \cdot 10^{-5}$ cm (also ein Durchmesser von $350 \mu\mu$), für kolloides Gold gar der Teilchenradius von 2 bis $6 \cdot 10^{-4}$ cm (also ein Durchmesser von 400 bis $1200 \mu\mu$) angegeben. Solche enormen Teilchen würden schnell zu Boden sinken und im gewöhnlichen Mikroskop sichtbar sein.

³ *G. Wiegner*: *Kolloidchem. Beihefte* II, Heft 6 bis 7, S. 213 bis 242 (1911).

⁴ *R. Zsigmondy*: *Zeitschr. f. Elektrochemie* 12, 634 (1906).

weisen, darf man nicht schließen, daß diese Flüssigkeiten wesentlich kleinere Teilchen enthielten als die Metallhydrosole mit submikroskopischen Teilchen; denn die Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit variiert von Körper zu Körper und liegt um so höher, je näher der Brechungsindex des zerteilten Körpers demjenigen des Mediums steht¹. Tragen wir auf einer Horizontalen die Teilchengröße auf und bezeichnen durch einen Vertikalstrich v (Fig. 4 A) die Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit, so deutet a das amikroskopische Gebiet und s das submikroskopische an. Für Gold würde diese Grenze unter günstigen Verhältnissen ungefähr bei v' liegen², für Stärke dürfte sie nach vorläufigen Versuchen unter gleich günstigen Verhältnissen ungefähr bei v'' liegen. Es ist demnach

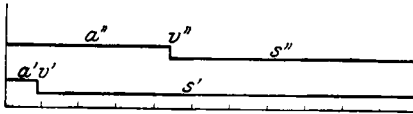


Fig. 4 A.

bei Stärke und auch bei vielen anderen Körpern das amikroskopische Gebiet viel größer als bei kolloidom Golde, und die ultramikroskopische Homogenität ist bei jenen früher erreicht als bei diesem.“

8. Größe von Ultramikronen, verglichen mit den Größen mikroskopischer Teilchen und den molekularen Dimensionen.

Die außerordentlichen Größenunterschiede zwischen den Teilchen gewöhnlicher Suspensionen und denen der Hydrosole lassen sich aus Tafel II erkennen, welche der Monographie³ „Zur Erkenntnis der Kolloide“ entliehen ist. In Tafel III sind die linearen Dimensionen ultramikroskopischer Goldteilchen mit molekularen verglichen⁴. Die Figuren bedürfen keiner weiteren Erläuterung.

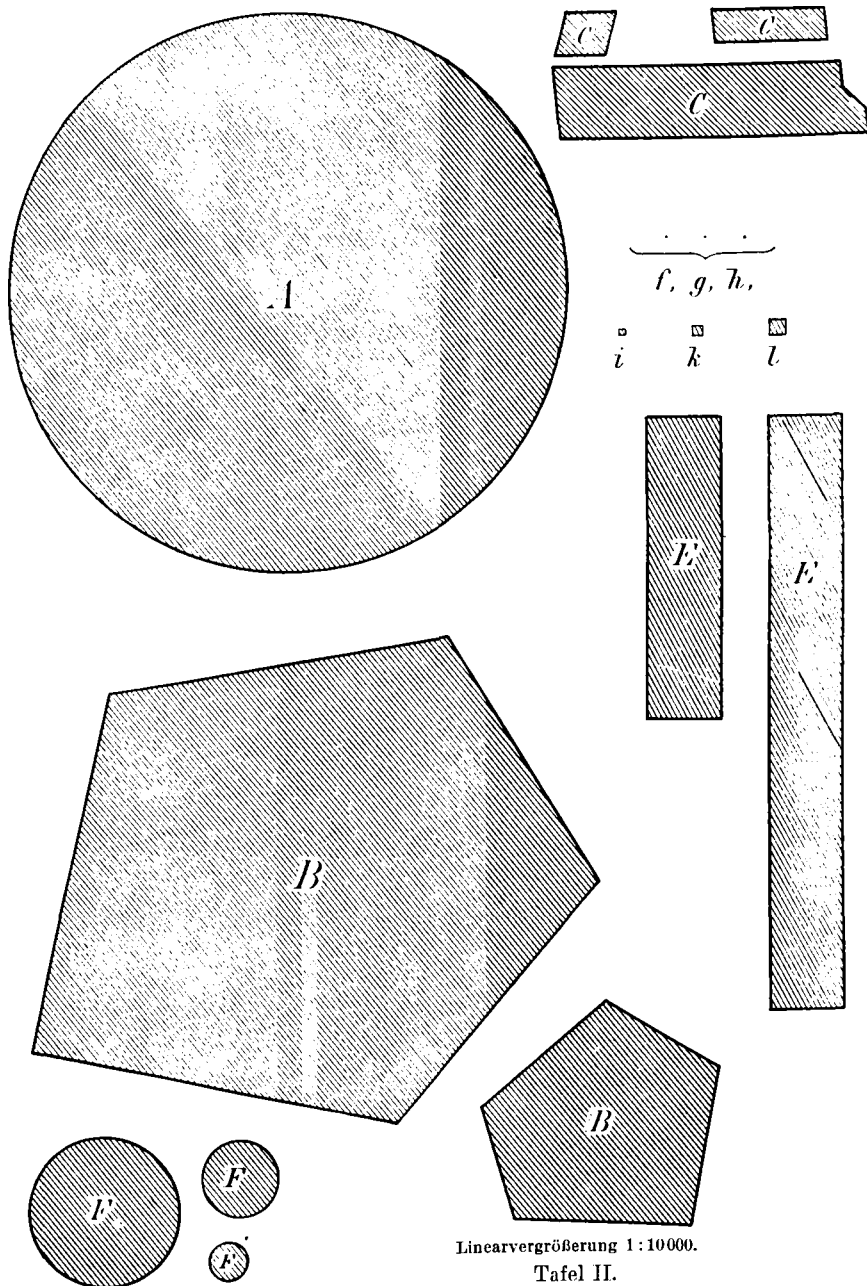
Es mag hier bemerkt werden, daß die der Größenbestimmung der Goldteilchen zugrunde gelegte Voraussetzung, daß die Ultramikronen massiv mit Metall erfüllt sind, bei roten Hydrosolen durch Röntgenaufnahme eine gute Bestätigung erfahren hat. Auf einem ganz neuen Wege ist Scherrer zu denselben Teilchengrößen der Primärteilchen gelangt, wie wir sie aus ultramikroskopischen Untersuchungen kennen. Bei einem bestimmten Hydrosol hat auch die Bestimmung des osmotischen Drucks zu derselben Größenordnung geführt wie die anderen Methoden (s. auch III. u. IV. Aufl. Kap. 40 b und Anhang).

¹ Wo. Ostwald [Koll.-Zeitschr. 11, 290 (1912)] unterscheidet dementsprechend zwischen optischen Amikronen und Dimensionsamikronen.

² Für Objektive AA zur Beleuchtung und D* (von Zeiss) zur Beobachtung bei 6 bis 10 μ , wenn bei Sonnenlicht beobachtet.

³ R. Zsigmondy: Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 122. Jena 1905.

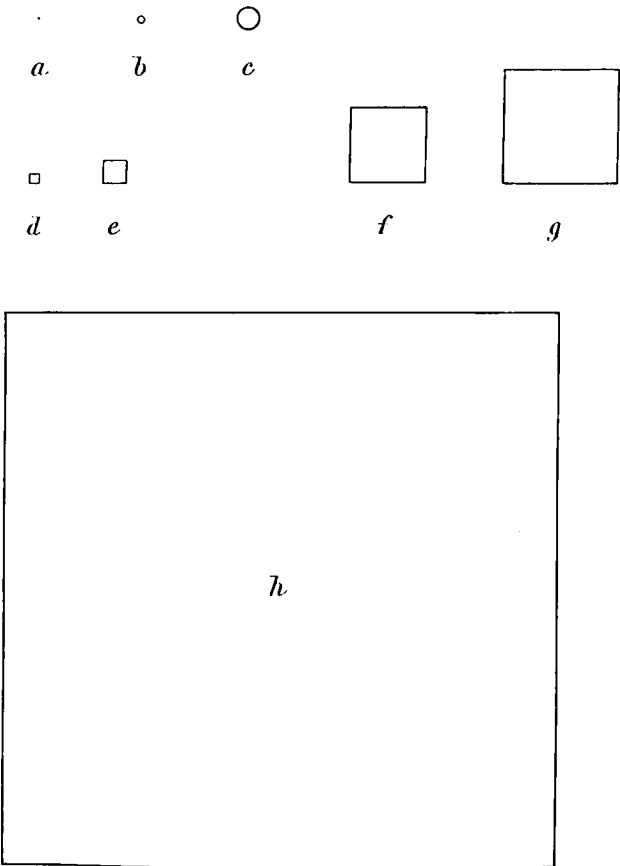
⁴ Die Lineardimensionen der Goldteilchen wurden nach der im Kap. 7 angegebenen Formel berechnet, nachdem Teilchenzahl und Konzentration der Goldlösungen bestimmt worden waren. Die Zahl der submikroskopischen Goldteilchen wurde durch Auszählen von Lösungen möglichst gleicher Teilchengröße ermittelt; es wurden Hydrosole, in denen sich Amikronen befanden, von der Zählung ausgeschlossen. Die Größe amikroskopischer Goldteilchen wurde entsprechend unter Zuhilfenahme der Keimmethode (III. u. IV. Aufl. Kap. 40, [3]) ermittelt.



Tafel II.

A Blutkörperchen im Blute des Menschen (Durchm. $7,5 \mu$, Dicke $1,6 \mu$).
 B Bruchstücke von Stärkekörnern der Reisstärke nach v. Höhnel¹ $3-8 \mu$.
 C Teilchen einer Kaolinsuspension.
 E Milzbrandbazillus² (Länge $4-16 \mu$, Breite ca. 1μ).
 F Kugelbakterien (Durchm. ca. $0,5-1 \mu$, selten 2μ).
 G, H, I, K, L Teilchen der kolloiden Goldlösungen Au_{73} , Au_{82} , Au_{87} ($0,006-0,015 \mu$).
 i, k, l Teilchen absetzender Goldsuspensionen ($0,075-0,2 \mu$).

¹ Die Stärke- und die Mahlprodukte, Kassel u. Berlin 1882. — ² W. Migula: Die Bakterien, Leipzig 1903.



Vergrößerung 1:1000000.

Tafel III.

a	Wasserstoffmolekel	Durchmesser	0,1 μ .	
b	Chloroformmolekel	"	0,8 "	
c	Hämoglobinnmolekel	"	ca. 2,5 "	
d	Goldteilchen	"	1 "	} amikroskopisch.
e	"	"	3 "	
f	"	"	10 "	
g	"	"	15 "	
h	Absetzendes submikroskopisches Goldteilchen.			} submikroskopisch.

9. Änderungen der Eigenschaften mit der Teilchengröße (Einteilung).

Es ist eine bekannte Tatsache, daß eine Reihe von Eigenschaften von Gesteinstrümmern mit der Größe der Trümmer sich ändert. So unterscheidet die Geologie zwischen Felsblöcken, Geschiebe, Grus, Kies, Sand, Staub als Bruchstücken von Felsgesteinen, deren Eigenschaften je nach ihrer Größe voneinander verschieden sind. Sand und Staub z. B. werden vom Winde fortgeführt, Gerölle und Geschiebe bleiben liegen; dabei ist es ziemlich gleichgültig, aus welchem Material Sand, Staub und Geschiebe bestehen. Sand fällt durch Siebe von 10 mm Maschenweite, Gerölle und Geschiebe aber nicht.

Auch bei feineren Zerteilungen, die uns hier beschäftigen, treten Änderungen verschiedener Eigenschaften der Teilchen mit ihrer Größe auffällig zutage. Staub- oder Kaolinteilchen, in Wasser aufgeschlämmt, trüben dieses und setzen sich allmählich zu Boden. Hydrosole von 20μ Teilchengröße und darunter sind vollkommen klar und setzen nicht mehr ab.

Es ist nun bekannt, daß zwischen diesen feinen Zerteilungen und groben Suspensionen alle möglichen Übergänge existieren, so daß man sie in eine große Klasse von Erscheinungsformen: die Zerteilungen überhaupt oder dispersen Systeme zusammenfassen kann.

Andererseits verlangt die Systematik eine Abgrenzung der einzelnen Gebiete, die ja in ihren typischen Vertretern sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen.

Ein richtiges Einteilungsprinzip ergibt sich¹, wenn zwischen den Werten einer stetig sich verändernden Eigenschaft Sprünge oder beträchtliche Unstetigkeiten anderer Eigenschaften wahrzunehmen sind. Derartige Veränderungen findet man z. B. im vorliegenden Falle, wenn man die Größe oder den Durchmesser der in Betracht kommenden Primärteilchen² als stetig sich verändernde Größe wählt.

Der Einfachheit halber sind hier nur Zerteilungen in Wasser oder anderen dünnflüssigen Medien in Betracht gezogen.

Starke Unstetigkeiten der Eigenschaften zerteilter Körper zeigen sich nun tatsächlich bei Teilchengrößen zwischen 0,1 und 1μ , was aus Folgendem hervorgeht:

Unstetigkeiten
nahe der Auf-
lösungsgrenze
des Mikroskops.

Bei ungefähr $0,2\mu$ liegt die Auflösungsgrenze der besten Mikroskopobjektive; Teilchen, die kleiner sind, können nicht mehr in ihrer wahren Gestalt gesehen werden. Annähernd hier liegt auch die unscharfe Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit bei gewöhnlicher Beleuchtung, und dies hat wohl zur Folge gehabt, daß man beide Grenzen miteinander verwechselt hat. Die Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit im durchfallenden Lichte ist aber deshalb von Wichtigkeit, weil vor der Einführung der Ultramikroskopie kleine Teilchen, wie sie in Kolloidlösungen vorkommen, der direkten Wahrnehmung überhaupt entgangen sind. Die Mikroskopiker

¹ Wo. Ostwald: Koll.-Zeitschr. 1, 297 (1907).

² Siehe Kap. 17.

haben solche dispersen Systeme daher als homogen bezeichnet. Auch die Chemiker haben sich meist an diese Grenze gehalten und Zerteilungen, in denen man mit dem Mikroskop nichts mehr wahrnehmen und auch sonst keine gröbere Andeutung einer Inhomogenität erkennen kann, als homogen bezeichnet.

Ganz nahe, aber etwas tiefer, liegt die Grenze, unterhalb derer die meisten in Wasser zerteilten Körper von höherem spezifischem Gewicht als Wasser nicht mehr zu Boden sinken, sondern dauernd in der Flüssigkeit verweilen, nicht ruhig schwebend, sondern lebhaft bewegt. Etwas oberhalb liegt die Teilchengröße, bei welcher die *Brownsche* Bewegung unmerklich wird.

Die für Chemiker wichtige Grenze, oberhalb derer Suspensionen von Papierfiltern zurückgehalten werden, liegt nach *Bechhold* unter $1\ \mu$.

Zieht man das alles in Betracht, so sieht man, daß Körperteilchen, welche beträchtlich kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts, ganz andere Eigenschaften haben als solche, die beträchtlich größer sind, und daß eine Reihe von Eigenschaften der dispersen Systeme beträchtliche Unstetigkeiten aufweisen in der Nähe der Grenze des Auflösungsvermögens der Mikroskope. Die besprochenen Verhältnisse sind übersichtlich in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

0,1 $\mu\mu$	1 $\mu\mu$	10 $\mu\mu$	100 $\mu\mu$	1000 $\mu\mu$	10 μ	100 μ	1 mm
Ultramikroskopisches Gebiet				Mikroskopisches Gebiet. die Teilchen werden objektähnlich abgebildet			
Quarz in Wasser sedimentiert nicht merklich				Quarz sedimentiert			
Öltröpfchen in Wasser entrahmen nicht merklich				entrahmen			
Teilchen passieren Papierfilter				Teilchen werden vom Papierfilter zurückgehalten			
<i>Brownsche</i> Bewegung							
Teilchen bewegen sich sehr lebhaft				Teilchen bewegen sich nicht merklich			
Hydrosole kolloide Lösungen				Suspensionen			
Krystal- loide Lö- sungen	Trübungen						

Wenn man die Mehrzahl der Systeme, die bisher als Hydrosole bezeichnet wurden, in Betracht zieht, so ergibt sich, daß recht selten eine Zerteilung als Hydrosol bezeichnet wurde, deren Teilchengröße bis ins mikroskopische Gebiet hineinragt, schon deshalb, weil die Sedimentation, namentlich bei starker Verschiedenheit der spezifischen Gewichte von Teilchen und Medium, schon bei kleineren Größen eintritt.

Ohne Bedenken kann man daher als obere Grenze der Sole eine Teilchengröße von etwa $0,2\mu$ einsetzen¹.

Allerdings besitzt die Mehrzahl der kolloiden Lösungen *Grahams*, wenn sorgfältig bereitet, einen viel größeren Grad von Homogenität und enthält viel kleinere Teilchen. Berücksichtigt man noch, daß von Chemikern und Physikern als Lösungen meist nur homogen erscheinende Mischungen bezeichnet werden, so wird es gut sein, den Ausdruck „kolloide Lösungen“ nur für die letzteren zu gebrauchen und diejenigen Sole, die durch auffällige Trübung ihren beträchtlichen Inhomogenitätsgrad verraten, also die zahlreichen Übergänge zwischen Kolloidlösungen und echten Suspensionen, mit *Quincke*² als Trübungen zu bezeichnen.

Kolloide
Lösungen und
Trübungen.

Die Dimensionen der Krystalloidmoleküle liegen zwischen $0,1$ und $1\mu\mu$. Wir haben also folgende ungefähre Abgrenzung:

Echte Suspensionen mit Teilchen bis herab zu etwa . . .	$0,2\mu$
Hydrosole (kolloide Lösungen und Trübungen) mit Teil-	
chen zwischen	$0,001\mu$ bis $0,2\mu$
Moleküle der Krystalloide mit Teilchen zwischen . . .	$0,1\mu\mu$ bis $1\mu\mu$

Einteilung nach
der Teilchen-
größe.

Es ist selbstverständlich, daß die vorliegende Abgrenzung der Gebiete nur einen ungefähren Überblick über die bei verschiedenartiger Zerteilung in Betracht kommenden Größenverhältnisse gibt, und daß eine schärfere Einteilung der dispersen Systeme nach der Teilchengröße schon deshalb Schwierigkeiten begegnet, weil die Eigenschaften der zerteilten Materie nicht bloß von der Teilchengröße abhängen, sondern auch von einer Reihe anderer Faktoren, die in erster Linie durch die Natur des zerteilten Körpers und die des Mediums bestimmt werden, wie auch durch die Gegenwart anderer vorhandener Substanzen.

Bei Berücksichtigung dieser Umstände wird man ohne Angabe einer bestimmten Größe annehmen können, daß eine Zerteilung in Wasser, Alkohol und anderen dünnflüssigen Medien dann als kolloid angesehen werden kann, wenn der Einfluß der Schwerkraft gegenüber den Einflüssen der kinetischen Energie und anderer Energiearten verschwindet, wenn also die letzteren das Verhalten des Systems bestimmen³.

Weitere Unterschiede zwischen groben Suspensionen und Hydrosolen sind in Kap. 15 der früheren Auflagen, oder ausführlicher in der Monographie des Verf.: „Zur Erkenntnis der Kolloide“ S. 11 bis 16 behandelt.

10. Disperse Systeme.

Die Hydrosole⁴, deren Besprechung den Hauptinhalt des vorliegenden Buches bildet, lassen sich einem größeren umfangreichen Gebiete einordnen, den Zerteilungen oder „dispersen Systemen“.

¹ Ausnahmen: Disperse Systeme mit Öltröpfchen, die *G. Wiegner* [Kolloidchem. Beihefte 2, 213 bis 242 (1911)] als Emulsoide bezeichnet.

² *G. Quincke*: *Drudes Annalen d. Phys.* (4) 7, 57 bis 96 (1902).

³ Bei zähflüssigen und festen Medien ist dieses Kriterium nicht anwendbar.

⁴ Hydrogele lassen sich nicht immer den dispersen Systemen einordnen. Nur solche Gele, die aus kleinen, vom Dispersionsmittel allseitig umschlossenen Teilchen bestehen,

Disperse Phase, Dispersionsmittel. Als „disperse Phase“¹ bezeichnet *Wolfgang Ostwald*² die zerteilte Materie, als „Dispersionsmittel“ das Medium, in dem die Teilchen sich befinden. Von englischen Autoren wurden schon früher die Ausdrücke „internal phase“, und „external phase“ für disperse Phase und Dispersionsmittel gebraucht, von französischen die Bezeichnungen „granules colloïdaux“ und „milieu extérieur“.

Einteilung nach der Teilchengröße. Je nach der Teilchengröße kann man nach *Wo. Ostwald* im Anschluß an eine vom Verfasser gegebene Einteilung unterscheiden (vgl. Zur Erk. d. Koll. (1905). Kap. II):

1. Grobe Dispersionen: Suspensionen, Emulsionen usw.
2. Disperse Systeme, zwischen den Suspensionen und Krystalloïdlösungen liegend: kolloide Lösungen.
3. Molekular- und ionendisperse Systeme: krystalloide Lösungen (Nicht-elektrolyte und Elektrolyte).

Einteilung nach dem Aggregatzustande. Je nach dem Aggregatzustande des Dispersionsmittels und der zerteilten Materie teilt *Wo. Ostwald* die dispersen Systeme in Klassen ein, von denen einige größere Bedeutung besitzen.

Wird der feste Aggregatzustand mit F, der flüssige mit Fl, der gasförmige mit G bezeichnet, so ergeben sich folgende 9 Klassen von Systemen:

Beispiele:

1. F + F (gefärbtes Steinsalz, Rubinglas).
2. F + Fl (Mineralien mit flüssigen Einschlüssen).
3. F + G (Mineralien mit gasförmigen Einschlüssen).
4. Fl + F (Suspensionen und Hydrosol mit festen Teilchen).
5. Fl + Fl (Emulsionen und Kolloide mit flüssigen Teilchen).
6. Fl + G (Schaum).
7. G + F (Rauch, kosmischer Staub).
8. G + Fl (Nebel).
9. G + G.

Diese Einteilung gibt einen sehr guten Überblick über eine größere Anzahl disperser Systeme und gestattet jetzt schon eine übersichtliche Anordnung derselben, soweit der Aggregatzustand der dispersen Phase bekannt ist. Niemand wird z. B. bezweifeln, daß eine Kaolinsuspension zu der Klasse Fl + F gehört, eine Ölemulsion zu der Klasse Fl + Fl, eine niedrige Regenwolke im Tropenklima zu der Klasse G + Fl.

wird man als disperse Systeme ansehen können; nicht dagegen solche, die eine Netzstruktur aufweisen, oder solche, bei denen sich die Phasen gegenseitig durchdringen. Beim trocknen Gel der Kieselsäure hat man z. B. zwei zusammenhängende, sich durchdringende Phasen.

¹ Gegen den Ausdruck „Phase“ ließen sich verschiedene Einwände erheben, namentlich dann, wenn man die krystalloiden Lösungen mit einbezieht, denn diese sind nach der Phasenlehre einphasig und nicht zwei- oder mehrphasig. Berücksichtigt man die Übergänge zu den Kolloïdlösungen, so läßt sich schwer sagen, wo die Kolloïdlösungen zweiphasig werden. Zudem ist das Urteil hier abhängig von der Art der Betrachtung der Systeme.

² *Wo. Ostwald*: Koll.-Zeitschr. 1, 291 bis 300, 331 bis 341 (1907); Grundriß der Kolloïdchemie. Dresden 1909, S. 83.

Großen Schwierigkeiten begegnet diese Einteilung aber, sobald man zu feineren Zerteilungen übergeht, wo die Feststellung des Aggregatzustandes der zerteilten Materie vielfach kaum durchführbar ist.

Da der Aggregatzustand der dispersen Phase sich eher als Klassifikationsprinzip zur Einteilung des kolloiden Zustandes, als zu der der kolloiden Systeme selbst eignet — eine Auffassung, die von *Wo. Ostwald* vertreten wird —, so können wir hier von der Formart der zerteilten Materie absehen und bezüglich der Kolloide zu einer etwas abgeänderten Einteilung übergehen, die gleichfalls eine übersichtliche Anordnung des Stoffes ermöglicht.

Soweit der Aggregatzustand der dispersen Phase bekannt ist, kann man die weitere Einteilung *Wo. Ostwalds* ohne Bedenken anwenden.

Eine Abänderung der *Ostwaldschen* Einteilung hat der Verfasser dieses Buches vorgeschlagen¹ unter Beibehaltung der drei Hauptgruppen *Wo. Ostwalds*:

- I. Disperse Systeme mit gasförmigem Dispersionsmittel.
- II. „ „ mit flüssigem Dispersionsmittel.
- III. „ „ mit festem Dispersionsmittel.

Die modifizierte Einteilung der dispersen Systeme würde sich ungefähr folgendermaßen gestalten.

Einteilung der dispersen Systeme.

I. Disperse Systeme mit gasförmigem Dispersionsmittel.

A. Grob disperse Systeme:

Regen, Nebel;
Vulkanischer Aschenregen, vulkanischer Staub in der Atmosphäre, nuée ardente.

B. Fein disperse Systeme: Atmosphäre mit kleinen Teilchen,

die nach *Rayleigh* am Zustandekommen des Himmelsblau beteiligt sind, gleichgültig, ob die Teilchen fest oder flüssig sind; Metallzerstäubungen in Gasen (z. B. nach *Ehrenhaft*).

II. Disperse Systeme mit flüssigem Dispersionsmittel.

A. Grob disperse Systeme:

Suspensionen.
Emulsionen.

B. Fein disperse Systeme: Teilchengröße zwischen etwa 0,2 und 0,001 μ . Hier scheint es mir zweckmäßig, zunächst nach Beständigkeitsbedingungen einzuteilen in: Flüssige disperse Systeme, die nur bei hoher Temperatur beständig sind: Pyrosole (*R. Lorenz*); solche, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind: Sole *Grahams* oder kolloide Lösungen im

¹ *R. Zsigmondy*: Eight internat. Congress of applied. Chem. Vol. XXII, 263 bis 274 (1912).

engeren Sinne; solche, die nur bei tiefen Temperaturen beständig sind: Kryosole¹

a) Pyrosole: Metallnebel in geschmolzenen Salzen.

b) Kolloide Lösungen im engeren Sinne:

mit anorganischem Dispersionsmittel:

Hydrosol: 1. Resoluble Hydrosol vom Dextrintypus, vom Gelatinetypus usw.

2. Irresoluble Hydrosol vom Typus der Zinnsäure, vom Typus des Goldes usw.

Sulfasol und andere;

mit organischem Dispersionsmittel (Organosol):

Alkosol, Ätherosol, Acetosol usw.

c) Kryosol: Einige koll. Metalle (*Svedberg*), koll. Eis (*v. Weimarn*, *Wo. Ostwald*).

III. Disperse Systeme mit festem Dispersionsmittel.

A. Grob disperse Systeme:

Gesteinsarten (erstarrte Pyrosole, Silicate);

Mineralien mit flüssigen Einschlüssen;

Mineralien mit gasförmigen Einschlüssen.

B. Fein disperse Systeme:

Zerteilungen in krystallisierten Substanzen (gefärbtes Steinsalz, krystallisierte Photohaloide, Rubine, Mondstein usw.);

Zerteilungen in amorphen Substanzen (Rubingläser, Opale usw.).

In Kap. 19 der früheren Auflagen dieses Buches findet man einige Beispiele von dispersen Systemen eingehender besprochen, so die *nuée ardente*, eine heiße, schwere Wolke, die beim Ausbruch des Mont Pelée entstand, und der St. Pierre zum Opfer gefallen ist. Ferner sind einige Beispiele von Pyrosolen beschrieben, die *Richard Lorenz*² näher untersucht hat, Hinweise auf die Rubingläser³ und auf die gefärbten Steinsalze⁴.

Pyrosole,
gefärbtes
Steinsalz.

Die Gesamtheit der dispersen Systeme zu betrachten würde weit über den Rahmen des vorliegenden Buches hinausgehen. Selbst bei ausschließlicher Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften würde es unzweckmäßig sein, den Umfang des Gebietes zu sehr auszudehnen, weil um so weniger gemeinsame Merkmale übrigbleiben, ein je größeres Gebiet man in Betracht zieht.

Einschränkung
des Gebietes.

Es sollen infolgedessen hier nur die kolloiden Lösungen, und von diesen hauptsächlich die besonders eingehend studierten Hydrosol, deren Umwandlungsprodukte und Trockenrückstände an einzelnen Beispielen behandelt werden.

¹ Die gleiche Einteilung könnte auch bezüglich der beiden anderen Hauptgruppen durchgeführt werden, das ist z. Z. aber noch nicht nötig.

² *R. Lorenz*: Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle 1905, II. Teil, S. 40; van Bemmelen Gedenkboek 1910, S. 395 bis 398. Koll.-Zeitschr. 18, 177 (1916).

³ Theorie und Ultramikroskopie derselben: *Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide. S. 128 bis 135. G. Fischer, Jena 1905.

⁴ *H. Siedentopf*: Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 7, 268 bis 286 (1905).

11. Dialyse und Ultrafiltration.

Die Eigenschaft pflanzlicher, tierischer wie künstlicher Membranen, Kolloidteilchen nicht passieren zu lassen, hat zwei für die Kolloidchemie außerordentlich wichtige Trennungsmethoden ermöglicht:

Die erste, von *Graham*¹ bereits mit so großem Erfolge angewandte, die Dialyse, ist schon kurz besprochen worden; im folgenden Abschnitte sollen einige andere Ausführungsformen derselben erläutert werden. Die zweite, die Ultrafiltration, erst seit einigen Jahren für Zwecke der Kolloidchemie zu allgemeiner Anwendung gelangt, hat schon mancherlei wichtige Resultate gebracht und dürfte sich bei der weiteren Erforschung der Kolloide als kaum entbehrliches Hilfsmittel erweisen.

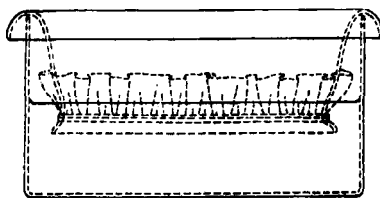
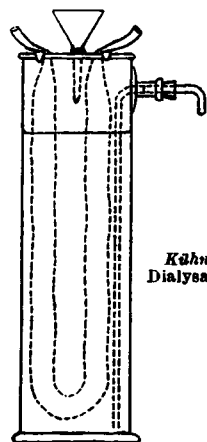


Fig. 5. Dialysator.

Dialyse. (Apparate.) Außer dem bereits beschriebenen *Grahamschen* Dialysator (S. 2) sind noch mehrere andere im Gebrauch. Gewöhnlich wird ein unten offenes Glasgefäß (Fig. 5) mit einer Membran bespannt und in einen größeren Behälter mit destilliertem Wasser eingesenkt. Will man die Dialyse kontinuierlich gestalten, so leitet man Wasser mittels geeignet gebogener Glasröhren oben zu und unten ab.

Hat man keinen Dialysator zur Verfügung, so erzielt man auch ganz gute Dialyse durch einfaches Bedecken eines Wasserbehälters mit einer Pergamentmembran. Man drückt die Membran mit der Hand auf die Wasseroberfläche und schüttet in die so gebildete Vertiefung die zu dialysierende Lösung.

Der Dialysator nach *Kühne* besteht aus einem hohen Glaszylinder (Fig. 6), welcher zur Aufnahme der Dialysiermembran dient. Diese wird aus einem beiderseits offenen U-förmig abwärts gebogenen Pergamentschlauch gebildet. Auch hier dienen Trichter und Glasröhren zur kontinuierlichen Erneuerung des Wassers, welches zweckmäßig oben zu- und unten abgeleitet wird. Leider sind die käuflichen Pergamentschläuche meist so undicht, daß sie den Gebrauch dieses Dialysators sehr erschweren.

Kühnes
Dialysator.Fig. 6.
Dialysator
nach Kühne.

Endlich verdienen noch die Dialysiermembranen von *Schleicher* und *Schüll* Erwähnung, die aus einer unten geschlossenen Pergamentröhre bestehen.

Es ist bekannt, daß die Zuckerindustrie sich seit langem des Dialysators bei der Melasse-Entzuckerung bedient. Einen ähnlichen Apparat in kleinerem Maßstabe hat *Jordis*² konstruiert.

¹ *Th. Graham*: Philos. Transact. 1861, 183; Liebigs Annalen 121, 13 (1862).

² *E. Jordis*: Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 677 bis 678 (1902).

Ein anderer Dialysator, der eine recht schnelle Reinigung der Kolloide gestattet, ist von *Zsigmondy* und *Heyer*¹ beschrieben worden (Fig. 7).

Dialysator nach
Zsigmondy und
Heyer.

Ein mit einem 3 bis 4 mm hohen Rande versehener flacher Teller (*A*) aus Hartgummi von 25 bis 40 cm Durchmesser ist in der Mitte durchbohrt. 8 schmale, 3 bis 4 mm hohe, radial gestellte Leisten regeln die Wasserströmung und reichen bis auf 1 cm an den Rand heran. Auf den Rand des Tellers passend, von gleicher Wandstärke (4 bis 5 mm) wie dieser, wird nun noch ein 40 mm hoher Hartgummiring (*B*) aufgesetzt, der an seinem unteren Rande die Membran trägt.

Zwischen der Membran, die am Ring befestigt ist, und dem Teller wird durch diese Einrichtung eine Wasserschicht von 3 bis 4 mm Höhe eingeschlossen. Dieses Wasser wird von der Tellerbohrung aus fortwährend erneuert, wird durch die Leisten nach den Seiten hin verteilt und fließt schließlich durch kleine Einkerbungen am oberen Tellerrande ab. Das gleichmäßige Abfließen, das durch Horizontalstellung des Tellers schwer zu erreichen ist, wird durch Fließpapierstreifen, die zwischen Ring und Tellerrand eingeklemmt werden und so als Heber dienen, geregelt².

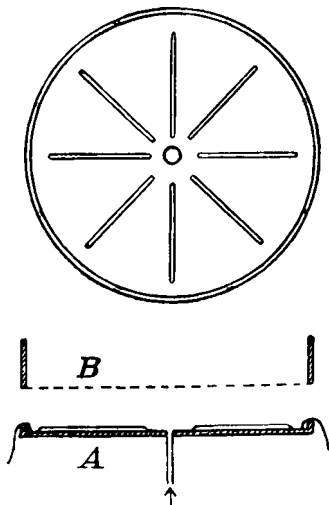


Fig 7. Sternodialysator im Querschnitt.

A Teller, B Ring mit Membran, darüber: Teller A in der Aufsicht.

Eine Vorrichtung, bei der heiß dialysiert wird, ist von *Marks Neidle*³ angegeben. Bei manchen kolloiden Lösungen, die Heißdialyse vertragen, ist diese Methode sehr zu empfehlen, so bei Chromoxydhydrosolen; sie erleichtert die Entfernung der in den Polyonen⁴ eingeschlossenen Peptisationsmittel, sofern diese einen wesentlichen Bestandteil der Kolloidteilchen ausmachen und der Hydrolyse unterliegen⁵, die bekanntlich durch Temperaturerhöhung gefördert wird.

Ein anderer Dialysator mit Rührer ist von *A. Gutbier*, *Huber* und *Schieber*⁶ beschrieben worden, mit dem nach Angaben der Verfasser ein sehr schnelles Dialysieren ermöglicht werden soll.

Beim Vergleich des Wirkungsgrades verschiedener Dialysatoren müßte man stets unter den gleichen Verhältnissen arbeiten, also Temperatur, Flüssigkeitsmengen, Konzentration der Lösung, Qualität und Oberfläche der Membran, und Menge des Außenwassers pro Tag bei allen Dialysatoren

¹ *R. Zsigmondy* und *R. Heyer*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **68**, 169 bis 187 (1910); Koll.-Zeitschr. **8**, 123 bis 126 (1911).

² Nähere Angaben über die Befestigung von Kollodiummembranen am Ring und über die Geschwindigkeit der Dialyse finden sich in der vorstehend zitierten Abhandlung. Der Dialysator ist von *Robert Mittelbach* in Göttingen zu beziehen.

³ *Marks Neidle*: Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1270 (1916).

⁴ S. Kap. 17.

⁵ Vgl. auch *Wintgen* und *Biltz*: Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 403 (1923).

⁶ *A. Gutbier*, *Huber* und *Schieber*: Ber. **55**, 1518 (1922).

gleich wählen; dann erst erhalte man ein objektives Urteil über den Wirkungswert der einzelnen Konstruktionen.

Dialysatoren mit großer Oberfläche ermöglichen natürlich die Bewältigung größerer Flüssigkeitsmengen als kleinere. Je nach dem Bedürfnis wird man die ersten oder die letzten vorziehen.

Als Dialysiermembran dient gewöhnlich Pergamentpapier, dessen Gebrauch durch viele Dezennien hindurch sich erhalten hat. Dasselbe ist in genügend dichter Sorte im Handel zu erhalten, hat aber den verhältnismäßig großen Nachteil, dem Durchgang der Krystalloide beträchtlichen Widerstand entgegenzusetzen. Vielfach wird mit Vorteil die zum schnellen Dialysieren vorzüglich geeignete sogenannte Fischblase als Membran verwendet, die meist in guter Qualität im Handel zu haben ist. In letzter Zeit bedient man sich zur Dialyse auch der als Kolloidfilter ausgezeichnet verwendbaren Kollodiummembranen, die man in beliebiger Gestalt herstellen kann. Sie ermöglichen ein außerordentlich rasches Dialysieren, von dessen Geschwindigkeit man sich durch einen auch als Vorlesungsversuch geeigneten Versuch überzeugen kann: mäßig konzentrierte Fluoresceinlösung wird einerseits auf Pergament, andererseits auf Kollodiummembran gegossen; beide Membranen hängen sackförmig in mit Wasser gefüllten Glaszylindern; während nun aus der Kollodiummembran das Fluorescein kurze Zeit nach dem Eingießen in prachtvoll grün fluorescierenden Schlieren zu Boden sinkt, dauert es erheblich länger, bis eine Diffusion des Farbstoffes durch die viel dichtere Pergamentmembran beobachtet werden kann.

Pergamentmembran.

Fischblase.

Kollodiummembranen.

Ultrafiltration und Osmometer. Schon seit langem werden Kollodiumsäckchen von Bakteriologen zur Filtration von Mikroben verwendet. Es ist das Verdienst von *G. Malfitano*¹, darauf aufmerksam gemacht zu haben, daß derartige Kollodiumsäcke auch zur Untersuchung von Kolloiden mit großem Vorteil angewendet werden können. Später hat sich *Duclaux*² eingehender damit befaßt und daran anschließend mehrere andere Forscher, wie *Moore* und *Roaf*, *Lillie*, *W. Biltz*³ u. a.

Ultrafiltration.

Tatsächlich sind Kollodiummembranen nicht nur, wie schon weiter oben erwähnt, für die Dialyse vorzüglich geeignet, sondern sie gestatten auch, die Kolloide in bequemer Weise durch Filtration von dem größeren Teil der Flüssigkeit, in welcher sie enthalten sind, zu trennen, deren Untersuchung dadurch ermöglicht wird.

Einen weiteren Vorteil gewähren dieselben als ausgezeichnete semipermeable Membranen, zur Untersuchung des osmotischen Drucks der Hydrosole gegen ihr Filtrat. Auch die Leitfähigkeit des Filtrats und Filterinhalts

¹ *G. Malfitano*: Compt. rend. 139, 1221 (1904); genauer beschrieben bei *A. Cotton* und *H. Mouton*: Les ultramicroscopes etc., S. 117.

² *J. Duclaux*: Journ. de chim. phys. 5, 29 bis 56 (1907); 7, 430 (1909).

³ *W. Biltz*: Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 357 bis 382 (1909); 73, 481 bis 512 (1910).

kann gemessen und damit ein weiterer Fortschritt in der Erkenntnis der Kolloide erzielt werden.

Herstellung der
Kollodiumfilter.

Die Herstellung derartiger Membranen ist verhältnismäßig einfach. Nach *Lillie* werden Kollodiumlösungen in Flaschen eingegossen. Man läßt nach gleichmäßiger Verteilung der Flüssigkeit den Überschuß auslaufen und behandelt die durch Verdunstung des Äthers gebildeten Häutchen mit Wasser. Sie lösen sich dann leicht von der Glasflasche ab und werden mittels eines Fadens aus Kautschuk an eine mit Gummipfropfen versehene Steigröhre festgebunden. In ähnlicher Weise wird auch im Institut des Verfassers gearbeitet. Man erhält vorzüglich dicht schließende Membranen und Verschlüsse.

Bei der Herstellung darf man die Kollodiumfilter nicht zu weit eintrocknen lassen; je mehr Alkohol daraus verdunstet, um so dichter werden sie, ja vollkommen trockne Häutchen sind auch für Wasser undurchlässig. Der Wasserzusatz muß also erfolgen, bevor die Filter zu weit eingetrocknet sind. Filter, welche bei Wasserzusatz noch zuviel Alkohol und Äther enthalten, trüben sich. Nach einiger Übung findet man bald den richtigen Moment, in welchem das Häutchen in Wasser zu tauchen ist.

Die Kollodiumfilter werden vor ihrem Gebrauch zweckmäßig auf Dichtigkeit geprüft, indem man kolloide Goldlösungen durch dieselben filtriert. Jeder Fehler der Membran oder der Verbindung gibt sich durch Rotfärbung des Filtrats zu erkennen.

Für Filtrationszwecke werden zweckmäßig dünnere Kollodiumhäutchen angewendet, welche man durch Aufgießen von verdünntem Kollodium (220 ccm 6 proz. Kollodium, 200 ccm Äther und 500 ccm Alkohol) auf Spiegelglasplatten erhalten kann. Die Häutchen werden, wenn sie nicht mehr kleben, samt Unterlage in Wasser gebracht, lassen sich dann von derselben ablösen, auf Papierunterlage in einen Saugtrichter bringen und zum Abfiltrieren von Hydrosolen wie von feinsten Niederschlägen verwenden. Daß diese Methode auch für Zwecke der quantitativen Analyse wie der Mikroanalyse geeignet ist, haben *Zsigmondy*, *Wilke-Dörfurt* und *v. Galecki* gezeigt¹.

Die Methode hat sich gut bewährt, ist aber immerhin verbesserungsfähig; die dünnen Kollodiumhäutchen reißen leicht an der Berührungsstelle von Trichterwand und Filterplatte, auch ist die filtrierende Fläche noch zu klein, um genügend schnelles Filtrieren zu gestatten.

Der in folgendem beschriebene Filtrierapparat² vermeidet diese Übelstände (Fig. 8). Er besteht aus drei Teilen: Trichter *A*, Siebplatte *S* und Ring *B*. Alle drei Bestandteile sind aufeinander eingeschliffen, so daß sie mit Hilfe dreier Klemmschrauben flüssigkeitsdicht aufeinander gepreßt werden können³.

¹ *R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt* und *A. v. Galecki*: Ber. 45, 579 bis 582 (1912).

² *R. Zsigmondy*: Zeitschr. f. angew. Chemie 26, 447 (1913). — Der Filtrierapparat kann von der Firma *Warmbrunn, Quilitz & Co.* bezogen werden. Einen Porzellanapparat derselben Art bringt die Firma *E. de Haën-Hannover* in Handel, vgl. Anm. 1, S. 27 — Metall- und Hartgummiapparate: *R. Winkel-Göttingen*.

³ Erforderlichen Falles werden Dichtungsringe eingelegt. Nach *Jander* ist es zweckmäßig, die Klemmschrauben durch zusammenschraubbare Metallringe zu ersetzen (vgl. S. 27).

Man legt die Siebplatte auf den in eine Saugflasche eingesetzten Trichter *A*, bedeckt die Sieblöcher mit einem Papierfilter, legt ein Kollodiumhäutchen über die Siebplatte, so daß auch der Rand derselben bedeckt wird und keine Falten entstehen, setzt den Ring *B* auf, verbindet die drei Teile durch 3 oder 4 Klemmschrauben und saugt zunächst vorsichtig Luft aus der Saugflasche, bis das über der Siebfläche ausgespannte Kollodiumhäutchen sich ganz dicht an diese angelegt hat.

Richtig hergestellte Kollodiumfilter reißen bei dieser Operation nicht, selbst wenn man sie ausgespannt über die Platte gelegt hat; das Filtrieren erfolgt dann über dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe, aber im allgemeinen nur dort, wo das Papierfilter unterliegt; es ist also vorteilhaft, dessen Durchmesser nicht allzu klein zu wählen¹.

Bechholds Ultrafiltration. Es ist das große Verdienst von *Bechhold*², zuerst Ultrafilter abgestufter Porengröße hergestellt zu haben. Als Filter verwendet *Bechhold* starkes Papier, das mit gehärteter Gelatine oder mit Eisessig-Kollodium imprägniert wird. Je nachdem man dasselbe konzentrierter oder verdünnter verwendet, erhält man Filter von geringerer oder von größerer Dichtigkeit, deren Porengröße sich also bis zu einem gewissen Grade variieren läßt.

Die Imprägnierung der Filter geschieht im Vakuum in einem besonderen Apparat, der ermöglicht, zahlreiche Filter gleichzeitig mit der Filtersubstanz zu tränken.

Die imprägnierten Filter werden nach evtl. Härtung (bei Gelatine) sorgfältig gewaschen. Sie kommen hierauf in den Filtrierapparat, dessen wesentlicher Teil in Fig. 8a dargestellt ist.

Zur Filtration von Kolloiden sind verhältnismäßig geringe Druckdifferenzen nötig; so genügt bei verdünnter Hämoglobininlösung schon 0,4 Atm Überdruck, um das Kolloid vom Lösungsmittel, dem Wasser, zu trennen. Hämoglobin und Serumalbumin konzentrieren sich zu Schmierern, welche in Wasser wieder löslich sind.

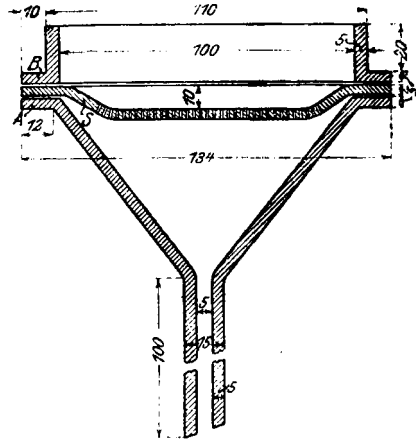


Fig. 8. Filtrationsapparat nach Zsigmondy.

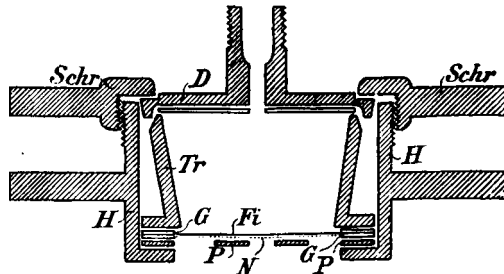


Fig. 8 a. Bechholds Ultrafiltrationsapparat.

¹ Über neue Ultrafiltration s. auch *Wo. Ostwald*: Koll.-Zeitschr. 23, 68 (1918).

² *H. Bechhold*: Zeitschr. f. phys. Chemie 60, 257 bis 318 (1907); 64, 328 bis 342 (1908).

Zur ungefähren Größenbestimmung der Porenweite seiner Filter benützt *Bechhold* eine Hämoglobininlösung, die durch weitere Filter hindurchgeht, von engeren zurückgehalten wird.

Filtration von
gemischten
Kolloiden.

Bezüglich der näheren Beschreibung der *Bechholdschen* Versuche muß auf seine Originalarbeiten verwiesen werden.

Besonderes Interesse beansprucht die Möglichkeit, gemischte Kolloide durch Filtration voneinander zu trennen. So vermochte *Bechhold* aus einer Mischung von Berlinerblau und Hämoglobin, beide Kolloide in Wasser gelöst, das Hämoglobin abzufiltrieren; die schmutziggrüne Mischung gab ein rotes Filtrat; wurde ein engeres Filter verwendet, so erhielt man ein farbloses Filtrat.

Trennung von
Albumosen.

Sehr interessant sind auch die Trennungen von Albumosen durch Ultrafiltration. Diese Abbauprodukte des Eiweiß konnten bisher nur durch fraktionierte Fällung mit verschiedenen konzentrierten Salzlösungen voneinander getrennt werden. (Siehe III. u. IV. Aufl. Kap. 115). Nach *Bechhold* gelingt es, durch Anwendung verschieden dichter Filter die Protalbumosen von den Deuteroalbumosen zu trennen derart, daß das Filtrat die letzteren, der Filtrerrückstand dagegen die Protalbumosen enthält.

Auf die Schwierigkeit einer solchen Trennung hat *Zunz*¹ aufmerksam gemacht. Nach ihm vermag die Ultrafiltration die Trennung der Albumosen durch fraktionierte Fällung nicht zu ersetzen. Dagegen ist die Möglichkeit gegeben, einzelne Albumosenfraktionen, wie Heteroalbumose, Thioalbumose u. a., durch Ultrafiltration in weitere Fraktionen zu zerlegen.

Globuline, welche zu ihrer Lösung eine gewisse Menge von Alkalisalzen benötigen und ausfallen, wenn man dieselben hinwegdialysiert, koagulieren gleichfalls bei der Filtration. Es hinterbleibt eine weiße, undurchsichtige Emulsion, die in Anwesenheit von Kochsalz z. Teil wieder löslich ist.

Adsorption von
Farbstoffen
durch Ultra-
mikronen.

Sehr interessante Beobachtungen an Mischungen von Kolloiden mit Kristalloiden sind von *Bechhold* ausgeführt worden. So wurde eine Mischung von kolloidem Albumin mit kristalloidem Methylenblau filtriert und dadurch der Nachweis erbracht, daß Methylenblau von den Eiweißteilchen der Lösung aufgenommen wird, ganz ähnlich wie sonst von Tier- oder Pflanzenfasern. Einen Beweis für diese Tatsache gibt ein direkter Färbeversuch. Die mit Albumin versetzte Methylenblaulösung vermochte Wolle nicht so stark anzufärben wie die reine Lösung dieses Farbstoffes.

Membranfilter.

Die bisher beschriebenen Kollodium- oder Gelatinefilter sind als filtrierende Gallerten mit oder ohne Stütze aus Papier anzusehen, die beim Eintrocknen Veränderungen erleiden, schrumpfen oder die Poren ganz verschließen und relativ langsam filtrieren.

Wesentlich günstiger verhalten sich die von *Zsigmondy* und *Bachmann* beschriebenen Membranfilter², die das Eintrocknen ertragen, ohne ihre

¹ *E. Zunz*: Bull. de l'acad. roy. de Belgique (Cl. des sc.) Nr. 9 bis 10 (1912).

² *R. Zsigmondy* und *W. Bachmann*: Zeitschr. f. anorgan. u. allgem. Chemie **103**, 119 bis 128 (1918).

Durchlässigkeit zu ändern und die in den verschiedensten Porenweiten hergestellt werden können. Die Filter haben eine glatte glänzende Oberfläche, beträchtliche Festigkeit und lassen sich den verschiedensten Anwendungsgebieten anpassen; so sind Trennungen von kolloid gelöstem Benzopurpurin und Berlinerblau möglich, auch läßt sich das erstere durch ein dichtes Filter zurückhalten, so daß man ein farbloses Filtrat erhält. Die Membranfilter eignen sich vorzüglich für präparative und bakteriologische Zwecke, zur Entkeimung und Reinigung von Wasser¹ usw.

Eine neue aussichtsreiche Anwendung haben sie auf dem Gebiete der analytischen Chemie gefunden². Mit Hilfe des in Fig. 8 dargestellten Apparates lassen sich die feinsten Niederschläge in sehr kurzer Zeit abfiltrieren und rein waschen.

Die Teilchen eines Graphitsols von 0,2 bis 0,3 μ Durchmesser, die durch ein Papierfilter glatt hindurchlaufen, werden von einem Membranfilter (das 100 ccm Wasser im Apparat Fig. 8 in 30 Sekunden durchläßt) vollständig zurückgehalten. Das Filtrat ist farblos, und die schwarze, glänzende Graphitschicht läßt sich durch Abwaschen quantitativ entfernen. Die quantitative Analyse mit solchen Filtern ist besonders vorteilhaft bei schwer filtrierenden, gallertigen Niederschlägen, die man nach dem Waschen trocken saugt und wie von einem Glanzpapier in das Wägegefäß bringt. Die erforderlichen Operationen sind in der zitierten Arbeit beschrieben.

Die Analysenresultate nach dieser Methode sind sehr befriedigend und die Zeitdauer vieler Analysen kann bei Anwendung von Membranfiltern auf weniger als die Hälfte herabgesetzt werden. Diese Methode hat sich in mehreren Laboratorien eingebürgert und auf Grund neuer Arbeiten von Jander und Schülern³ eine beträchtliche Erweiterung des Anwendungsgebietes erfahren (z. B. Maßanalyse in Kombination mit Membranfiltern, Schnellbestimmung von Zink u. a.).

Mit Hilfe der Membranfilter vermochte M. Ficker⁴, Berlin-Dahlem, u. a. die Isolierung des Toxins von aus Gasbrandfällen isoliertem *Bacillus oede-*

¹ Sie wurden von der Firma E. de Haen, Seelze bei Hannover, fabrikmäßig hergestellt. (Vgl. auch Anmerkung 2, S. 24.) Derzeitige Bezugsquellen sind von der „Verkaufsvereinigung Göttinger Werkstätten“ zu erfahren.

² R. Zsigmondy und G. Jander: Zeitschr. f. anal. Chemie 58, 241 (1919).

³ G. Jander und Hans Caesar Stuhlmann: „Die chemische Analyse mit Membranfiltern.“ 2. Mitteilung. Über maßanalytische Bestimmungen des Zinks unter Verwendung von Membranfiltern. Zeitschr. f. anal. Chemie 60, 289 bis 321 (1921). Referat im Chem. Zentralblatt 4, 1255 bis 1256 (1921). Diss. von H. C. Stuhlmann, Göttingen 1921. G. Jander: „Über die Verwendung der Membranfilter in der Titrieranalyse.“ Habilitationsschrift, Göttingen 1921. Zeitschr. f. anal. Chemie 61, 145 bis 171 (1922). Referat im Chem. Zentralbl. 4, 1 (1922). H. C. Stuhlmann: „Über die Anwendung von Membranfiltern zur maßanalytischen Bestimmung des Zinks.“ Jahrbuch der philosoph. Fakultät Göttingen. Anorgan. Chemie Nr. 17, 70 bis 72 (1921). G. Jander: Über die Behandlung von Membranfiltern. 1. Ein Verfahren für das nachträgliche Glätten der Oberfläche. Zeitschr. f. angew. Chemie 35, 269 (1922). Referat im Chem. Zentralbl. 4, 297 (1922). G. Jander: Über die beim Arbeiten mit Membranfiltern verwendete Filtrierapparatur. Zeitschr. f. angew. Chemie Jg. 35, Nr. 103, S. 721 (1922).

⁴ M. Ficker: Med. Klinik 1917, Nr. 45.

omatis maligni durchzuführen. Die Bakteriendichtigkeit genügend schnell filtrierender Filter wurde schon von *Reichenbach* und von *Koch-Göttingen* erwiesen.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Entkeimung von Wasser mit Hilfe dieser Filter in ein neues Stadium treten wird, seitdem *Meyeringh*¹ gezeigt hat, daß nasse Filter, welche 4 bis 5 Atmosphären Druck aushalten, ohne Luft durchperlen zu lassen, für alle Bakterien dicht sind.

Sehr interessant ist das Verhalten verschiedener Wässer beim Filtrieren durch Membranfilter². Es zeigte sich, daß ein großer Teil der natürlichen Wässer, sowohl fließende wie stehende, Schleimstoffe enthalten (vermutlich Produkte der Bakterien- oder Algentätigkeit), die die Eigenschaft haben, sich auf der Filteroberfläche anzureichern, eine beinahe undurchlässige Schicht bildend, die das weitere Filtrieren im höchsten Grade erschwert. Klares Sumpfwasser enthält diese Stoffe sehr reichlich, weniger davon enthalten Flußwasser oder Regenwasser, das aus den Dachrinnen stammt. Fast frei von Schleimstoffen ist das Göttinger Leitungswasser, reich daran aber das Leitungswasser anderer Städte, wie Hamburg und Düsseldorf. Eine nähere Untersuchung dieser Schleimstoffe würde in mehrfacher Hinsicht interessant sein. Zur Entfernung derselben genügt es, einen Niederschlag von Eisenoxydgel in der Flüssigkeit zu erzeugen (s. Anmerkung 2, daselbst auch Beschreibung eines Apparates, welcher die zweckmäßige Filtration von Wasser im Freien und in Haushaltungen ermöglicht).

Über Strukturen der Membranfilter s. Kap. 24.

Osmometer.

Osmometer.

Zum Zwecke der Messung des osmotischen Druckes werden zweckmäßig Reagierröhrchen mit Kollodium ausgegossen und die so erhaltenen Kollodiummembranen *B* in der aus Fig. 9 erkenntlichen Art montiert.

Dem Osmometergefäß *A* ist seitlich eine in Zentimeter geteilte Röhre *D* angeschmolzen. Ein Gummistopfen, durch welchen die Steigröhre *E* geführt wird, verschließt das Osmometer. Die Skala *C* ist in Millimeter geteilt und gestattet die Niveaudifferenz zwischen beiden Flüssigkeitsoberflächen abzulesen. Sie ist meist beträchtlich länger, als die Zeichnung angibt.

Um die Verdunstung der Flüssigkeit möglichst zu vermeiden, wird *D* mit einem Gummistopfen, der ein nicht bis in die Flüssigkeit reichendes Capillarrohr trägt, verschlossen.

¹ *H. Meyeringh*: Über Bakterienfiltration mit *Zsigmondy-Bachmann*-Filtern (Membranfiltern). Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankheiten **97**, 116 bis 136 (1922). Referat Klin. Wochenschr. Jg. **1**, Nr. 20. *E. Mellin*: Ultramikroskopische Mikroben im Waldboden. Ber. d. Deutsch. botan. Ges. **40**, 21 (1922). *Hugo Mische*: Sind ultramikroskopische Organismen in der Natur verbreitet? Biolog. Zentralbl. **43**, Heft 1 (1923). *E. W. Schmidt*: Über die Anwendung von Membranfiltern in der Mikrobiologie. Zentralbl. f. Bakteriologie, Parasitenkunde u. Infektionskrankheiten, II, Abteilung **58**, 464 (1923). *G. Wiegner*: Mitteilg. f. Lebensmittelunters. u. Hyg. **12**, 263 (1921).

² *Zsigmondy*: Über Filtration von Wasser mit Membranfiltern. Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankheiten **102**, 97 (1924).

Man filtriert nach *Duclaux* durch ein Kollodiumfilter einen Teil der zu untersuchenden Flüssigkeit, bringt den anderen in den Kollodiumsack *B* und füllt *A* mit dem Filtrat. Ist der osmotische Druck größer, als der Niveaudifferenz der Flüssigkeitssäulen entspricht, so steigt die Kolloidlösung in der Röhre *E* und kommt nach einiger Zeit zum Stillstand. Man komprimiert hierauf die Luft über *E*, wodurch ein Teil der Flüssigkeit aus dem Sack durch die Poren des Filters gepreßt wird. Nach einiger Zeit steigt dann die Flüssigkeit ebenso hoch wie vorher, oder aber, wenn das Kolloid veränderlich ist, erreicht sie nicht mehr die ursprüngliche Steighöhe.

Ähnliche Formen von Osmometern sind vorher von *Duclaux*, *Lillie*, *Hüfner*¹ und von *W. Biltz*² beschrieben, andere von *Roaf*, *Donnan* und *Harris*³.

12. Allgemeine Eigenschaften der Kolloidlösungen und Mannigfaltigkeit derselben.

Alle kolloiden Lösungen sind als sehr weitgehende ultramikroskopische Zerteilungen der Stoffe im Lösungsmittel aufzufassen, oder als fein disperse Systeme. Die Teilchengrößen liegen zwischen mikroskopischen und molekularen Dimensionen.

Ob die Teilchen Moleküle sind oder Aggregate von solchen, kann nur von Fall zu Fall mit Sicherheit entschieden werden. In einigen Fällen ist erwiesen worden, daß die Einzelteilchen gewisser Kolloide tatsächlich die Moleküle von Stoffen mit sehr hohem Molekulargewicht sind (z. B. Oxyhämoglobin, s. III. u. IV. Aufl. Kap. 131).

In der Mehrzahl der Fälle handelt es sich um Molekularaggregate, die man im Sinne der Physik in gewissen Fällen auch als Moleküle bezeichnen kann, wobei man allerdings mit einer in der Chemie feststehenden Definition in Konflikt kommt. Moleküle sind die kleinsten untereinander gleichen, noch existenzfähigen Teilchen eines aus einer oder mehreren Arten von Atomen einheitlich zusammengesetzten Stoffes.

Will man an dieser Definition festhalten, so sind die meisten Kolloidteilchen als Molekularaggregate, als amikroskopische oder submikroskopische Kryställchen oder endlich als Aggregate von solchen (Sekundärteilchen) aufzufassen, die zu der sie umgebenden Flüssigkeit in verschiedener Weise in Beziehung treten können, worauf später noch zurückzukommen sein wird.

¹ *G. Hüfner* und *E. Gansser*: siehe III. Aufl., Kap. 131.

² *Zeitschr. f. phys. Chemie* **68**, 357 (1909) u. **73**, 481 (1910).

³ Vgl. *Donnan* und *Harris*: *Trans of the Chem. Soc.* **99**, 1557 (1911).

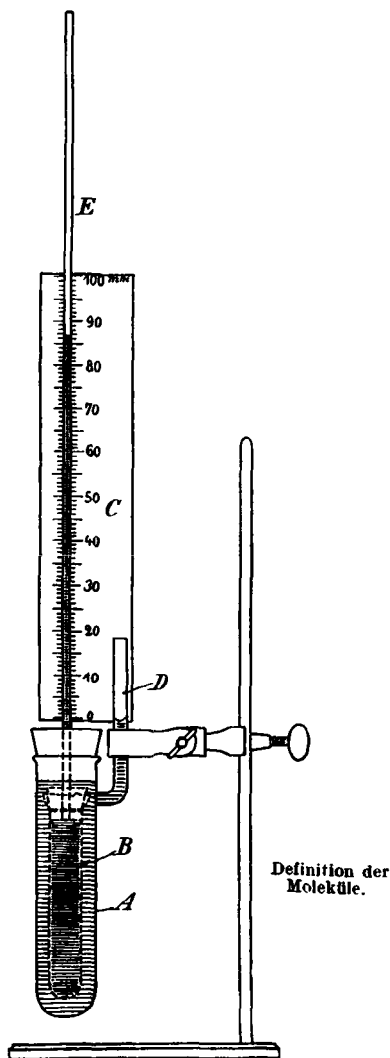


Fig. 9. Osmotische Zelle

Definition der
Moleküle.

Trotz der ungeheueren Mannigfaltigkeit, die die Kolloidlösungen im einzelnen aufweisen, haben sie alle eine Anzahl gemeinsamer Eigenschaften:

Gemeinsame
Eigenschaften.

1. Die Kolloide vermögen nicht oder nur relativ sehr langsam Pergamentmembranen zu durchdringen.

2. Alle Kolloidteilchen lassen sich bei Anwendung genügend feinporiger Ultrafilter abfiltrieren.

3. Alle Kolloidlösungen weisen mit Sonnenlicht beleuchtet eine polarisierte, diffuse Zerstreuung des Lichtes auf, kenntlich am Aufleuchten des *Faraday-Tyndallschen* Lichtkegels, dessen Intensität allerdings je nach der Größe der Ultramikronen und dem Verhältnis der Brechungsindizes von zertheiltem Stoff und Dispersionsmittel sehr stark schwanken kann.

4. Die Teilchen der Kolloidlösungen sind in ununterbrochener *Brown-scher* Molekular-Bewegung begriffen.

5. Die mittlere kinetische Energie jedes Einzelteilchens ist gleich der eines Gasmoleküls bei gleicher Temperatur.

Demgemäß weisen alle Kolloidlösungen Diffusionsvermögen und osmotischen Druck auf, der von der Teilchenzahl in der Volumeinheit abhängig ist. Bei sehr grobteiligen Kolloiden wird das Diffusionsvermögen in der Vertikalkomponente durch die Wirkung der Schwerkraft merklich beeinflusst, und als Resultat beider Einflüsse kommt das Sedimentationsgleichgewicht zustande (von *Perrin* und *The Svedberg* und Schülern näher studiert, s. Kap. 41). Der osmotische Druck kann selbst bei großer vorhandener Kolloidmenge infolge relativ geringer Teilchenzahl unter den Bereich des Meßbaren sinken, geradeso wie bei krystalloiden Lösungen bei weitgehender Verdünnung.

Diese wenigen Sätze enthalten wohl das Wesentlichste, was man an gemeinsamen Merkmalen sämtlicher Kolloidlösungen aufgefunden hat¹; sie bilden ein wichtiges Ergebnis sehr eingehender, mühevoller und sorgfältiger Untersuchungen, die in verschiedenen Ländern an Kolloiden im Laufe der Zeit angestellt worden sind.

Mannigfaltig-
keit.

Den wenigen allgemeinen Eigenschaften der Kolloide gegenüber steht eine ungeheuerere Mannigfaltigkeit im einzelnen, die das Eindringen in das Wesen dieser Systeme zwar sehr erschwert, das Gebiet aber andererseits ungemein interessant gestaltet.

Fast jeder Stoff weist in kolloider Zerteilung seine Besonderheiten auf; zu diesen gesellt sich die Mannigfaltigkeit, welche bei Hydrosolen durch die Teilchengrößen, die Art der Aggregation und den Einfluß oft minimaler Mengen von Fremdstoffen herbeigeführt wird.

Den vielfachen Versuchen der Verallgemeinerung stehen fast unüberwindliche Schwierigkeiten gedanklicher und experimenteller Natur entgegen.

Der Weg, den die Wissenschaft zu beschreiten hat, um das Gebiet erfolgreich zu bearbeiten, ist daher derselbe, den die Naturwissenschaft stets einzuschlagen pflegt: das Einzelne eingehend und möglichst exakt zu stu-

¹ Von den allgemeinen Eigenschaften der Flüssigkeiten, die natürlich auch für Sole zutreffen, ist hier abgesehen worden, ebenso vom Verhalten gegen Reagenzien usw.

dieren, das Zusammengehörige zu Gruppen zu vereinigen, eine Einteilung zu schaffen und das Gemeinsame der einzelnen Gruppen möglichst scharf zu definieren.

Aber schon der scharfen Einteilung stehen wie bei vielen anderen Gebieten auch hier Schwierigkeiten im Wege durch Übergänge, die allmählich von einer Gruppe in die andere hinüberführen. Bei den organischen Kolloiden tritt dies noch deutlicher zutage als bei den anorganischen.

Die ungeheure Mannigfaltigkeit der Kolloide ist auf die Art der Zerteilung der Stoffe und ihre chemische Verschiedenheit zurückzuführen. Der gegebene Weg für die Untersuchung ist hier, nur einen dieser Einflüsse zu variieren, also bei Beibehaltung desselben Stoffes die Art der Zerteilung (Teilchengröße, Teilchenaggregation) zu verändern, oder bei Konstanz der letzteren die chemische Natur der Substanzen zu variieren.

Der letzte Weg ist selten gangbar; der erste hingegen hat zu wichtigen Entdeckungen geführt. Am vollständigsten ist in dieser Hinsicht bis jetzt das kolloide Gold untersucht worden; aber auch die Sole anderer Stoffe werden von mehreren Seiten mit Erfolg untersucht (Schwefel, kolloide Zinnsäure und andere).

Noch erhöht wird die Mannigfaltigkeit durch die Wechselwirkung zwischen Teilchen und Medium, die in erster Linie von der Natur der Stoffe abhängt, und an der sich minimale Mengen von Fremdstoffen zuweilen in ausschlaggebender Weise beteiligen können (siehe Schutzwirkung und Peptisation).

Der zur Beschaffung der Grundlagen einer systematischen Kolloidchemie zu beschreitende Weg ist daher vorgezeichnet:

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zunächst die Mannigfaltigkeit auf das geringste Maß zu reduzieren, z. B. durch alleinige Betrachtung der Hydrosole, die auch in der Tat am eingehendsten studiert worden sind, und nach einer nicht allzugroßen Zahl von stofflich verschiedenen Vertretern zu suchen, deren Eigenschaften und Eigenschaftsänderungen mit der Änderung der Teilchengrößen und Art der Aggregation festzustellen ist.

Bei der Einteilung des so erschlossenen Gebietes wird man zweckmäßig die Gruppenanordnung nach chemischen Gesichtspunkten treffen (siehe Kap. 14), oder bei den Eiweißkörpern sich an die schon vorhandene Einteilung der physiologischen Chemie halten.

Dadurch wird nicht nur die Übersicht erleichtert, sondern auch wirklich Zusammengehöriges vereinigt; man erkennt z. B., daß die reinen kolloiden Metalle in ihrem gesamten Verhalten viele Ähnlichkeit untereinander aufweisen, ebenso die kolloiden Sulfide, die Seifen, die Farbstoffe u. a., daß aber von Gruppe zu Gruppe sehr beträchtliche Verschiedenheiten bestehen.

Auf diese Weise wird schon ein klares Bild von der Mannigfaltigkeit, die auf Verschiedenheiten der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen ist, gegeben¹.

¹ Das Bild kann noch erweitert werden durch systematisches Studium der Zerteilungen in verschiedenen Dispersionsmitteln, also durch Untersuchung der Gläser, der Alkosole, Ätherosole usw.

13. Versuche einer Einteilung der Sole nach ihrem Verhalten.

A. Zwei Typen von Kolloidsystemen.

Unterschiede zwischen reinen Metallkolloiden und Hydrosolen vom Eiweißtypus sind schon oft aufgefallen. In der Regel wurden diese beiden Typen eingehend charakterisiert nach ihrem Verhalten gegen Elektrolyte, nach physikalischen Eigenschaften, wie Oberflächenspannung, Viscosität.

So unterscheidet *Noyes* zwischen „kolloiden Suspensionen“ und „kolloiden Lösungen“ und kennzeichnet die ersteren als nicht zäh, nicht gelatinierend und leicht durch Elektrolyte fällbar, die letzteren als zäh, gelatinierbar und schwer durch Elektrolyte fällbar¹. Statt des Ausdrucks „kolloide Suspensionen“ sind zur Bezeichnung der oben charakterisierten Systeme noch mehrere andere vorgeschlagen worden: Hydrophobe Kolloide (*Perrin*), lyophobe Kolloide (*Freundlich*), Suspensionskolloide (*Höber*, *Wo. Ostwald*), Suspensoide (*von Weimarn*) usw.; statt der Bezeichnung „kolloide Lösung“ (*Noyes*) die Ausdrücke: Hydrophile, lyophile Kolloide, Emulsionskolloide, Emulsoide usw.

„Kolloide Suspensionen“ und „Kolloide-Lösungen“
Hydrophobe, hydrophile usw. Kolloide

Diese Charakterisierung zweier weit voneinander entfernter Gruppen reicht aber durchaus nicht aus, um eine Einteilung des ganzen Gebietes treffen zu können. Wohlcharakterisierte Kolloide wie die *Grahamsche Kieselsäure*, *Zinnsäure*, kolloides Eisenoxyd, kolloider Schwefel können in einer solchen Einteilung nicht oder nur mit Willkür untergebracht werden. Je nachdem man der einen oder der anderen Eigenschaft die größere Bedeutung beimißt, müßte man die betreffenden Kolloide der einen oder der anderen Gruppe beizählen.

Es kann aber zuweilen erwünscht sein, einen Überblick über die nach kolloidchemischen Gesichtspunkten zusammengehörigen Gruppen von Kolloidsystemen zu erhalten und eine Einteilung zu gewinnen, die es ermöglicht, ohne Willkür unter Anwendung einfacher, stets ausführbarer Operationen mit leicht reproduzierbarem Erfolg zu entscheiden, welcher von den vorhandenen Arten ein neues Kolloid einzuordnen ist. Als ersten Einteilungsgrund zieht man dann zweckmäßig das Verhalten beim Eintrocknen und als zweiten das Verhalten bei Temperaturänderungen heran.

B. Einteilung der Hydrosole nach ihrem Verhalten beim Eintrocknen.

Nach dem Verhalten beim Eintrocknen können die Kolloide eingeteilt werden in solche, die einen löslichen Trockenrückstand hinterlassen, und solche, die beim Eintrocknen zu einem unlöslichen Körper koagulieren. Die ersten nennt man *resoluble*, die letzten *irresoluble*.

¹ Eine solche Einteilung der Kolloide ist, da sie zu viele Merkmale in Betracht zieht, undurchführbar. Es gibt z. B. „nicht zähe“ und „schwer durch Elektrolyte fällbare“ Kolloide, die in obiger Einteilung keinen Platz finden würden (z. B. *Paals* kolloides Silber). Auch bei kolloiden Oxyden, Sulfiden und Salzen wird man vielfach im Zweifel sein, welcher Klasse man sie nach obiger Einteilung einordnen sollte. Die erwähnten Merkmale sind eben nur geeignet, zwei weit voneinanderstehende Gruppen von Kolloiden bis zu einem gewissen Grade zu charakterisieren, nicht aber die Gesamtheit derselben einzuteilen.

Bei den irresolublen Kolloiden können zwei Gruppen unterschieden werden:

1. Zu der ersten Gruppe gehören diejenigen, welche bei sehr geringem Gehalt an zerteiltem Stoff schon koagulieren und dabei keine eigentlichen Gallerten bilden, sondern mehr pulverförmige Niederschläge. Beispiele dafür sind die kolloiden Metalle in reinem Zustand (kolloide Metalle, welche nicht durch andere Kolloide verunreinigt sind).

2. Zur zweiten Gruppe sind diejenigen zu zählen, welche sich ziemlich weitgehend konzentrieren lassen, ehe Koagulation unter Gallertbildung eintritt, wie die kolloide Kieselsäure, Zinnsäure, Tonerde, das Eisenoxyd *Grahams*.

Kolloide der ersten Gruppe werden durch alle möglichen Umstände, wie Einengen, Elektrolytzusätze aller Art, Einfrieren u. a. mehr koaguliert, und zwar so weitgehend, daß sie sich nicht mehr in das ursprüngliche Hydrosol zurückverwandeln lassen, weder durch Temperaturerhöhung, noch durch Verdünnen mit Wasser, noch durch vollständige Entfernung des Fällungsmittels, noch auch durch Peptisation.

Um aus ihnen wieder ein Hydrosol zu gewinnen, ist die Anwendung elektrischer oder chemischer Energie erforderlich.

Bei den irresolublen (irreversiblen) Kolloiden der zweiten Gruppe ist es im Gegensatz dazu möglich, die Rückbildung des Hydrosols durch Zusatz geringer Mengen von Reagenzien zu erreichen, vorausgesetzt, daß sie nicht zu weit entwässert sind. Weiteres Eintrocknen nach der Koagulation bewirkt fortdauernd Veränderungen, die schließlich so weit gehen können, daß der Trockenrückstand sich nicht mehr peptisieren läßt (z. B. kolloide Zinnsäure).

Zwischen die reinen Metallhydrosole und die irresolublen Oxyde lassen sich die meisten gut dialysierten Sulfidhydrosole einordnen. Sie können zuweilen bis zur Gallertbildung eingedampft werden, zuweilen geben sie beim Eindampfen auch pulverförmige Niederschläge.

Typisch resoluble (reversible) Kolloide lösen sich nach vorangehender Quellung im Lösungsmittel zu einem homogen erscheinenden Hydrosol. Hierher gehören z. B. Gummi arabicum, Albumin, Hämoglobin, *Paals* kolloides Palladium.

Eine besondere Gruppe resolubler Kolloide bilden einige Substanzen, die, wie der Leim, die Eigentümlichkeit besitzen, bei der Abkühlung zu Gallerten zu erstarren, neben Gelatine auch lösliche Stärke, Agar-Agar und manche andere. Ihr Trockenrückstand quillt bei gewöhnlicher Temperatur bis zu einem gewissen Grade, löst sich aber bei höherer Temperatur glatt in Wasser. Die hier auftretende Mannigfaltigkeit hat *Graham* veranlaßt, den Leim als Typus der Kolloide hinzustellen.

Eine andere Art von resolublen Kolloiden verdient noch erwähnt zu werden, die Halbkolloide oder Semikolloide, die im allgemeinen in wässriger Lösung durch Membranen langsam diffundieren, und die einen beträchtlichen osmotischen Druck und meßbare Siedepunktserhöhung auf-

weisen. Diese Eigenschaften weisen ihnen eine Mittelstellung zwischen Kolloiden und Krystalloiden zu. Es sind recht mannigfaltige Substanzen, die dieser Gruppe zuzuzählen sind.

Zu den Semikolloiden werden einesteils die Abbauprodukte echter Kolloide gerechnet, z. B. Dextrine und Peptone, andererseits aber auch wässrige Lösungen von Salzen hochmolekularer organischer Substanzen, wie diejenigen der Stearinsäure, Ölsäure, ferner der Salze der hochmolekularen Farbbasen und Farbsäuren.

Bei diesen stellt sich auf zahlreiche Versuche gestützt immer mehr die Überzeugung ein, daß sie zum Teil als Mischungen von krystalloid und kolloid gelösten Elektrolyten aufzufassen sind, oder auch als molekular- oder ionen-disperse Systeme, sogenannte echte Lösungen, deren Moleküle und Ionen die Pergamentmembran nicht zu durchdringen vermögen.

14. Anordnung des Stoffes im speziellen Teil.

Einteilung der Hydrosole nach chemischen Gesichtspunkten.

Wie schon früher ausgeführt, ist es heute noch am zweckmäßigsten, sich an eine Einteilung des Stoffes nach chemischen Gesichtspunkten zu halten, wie das schon *Lottermoser* getan hat.

Die einzelnen hier zu besprechenden Kolloide werden im Interesse der Übersichtlichkeit in folgende Gruppen zusammengefaßt, wobei (wegen ihrer hervorragenden Bedeutung) fast nur Hydrosole und Hydrogele berücksichtigt worden sind, nicht aber Organosole, Pyrosole usw.

I. Anorganische Kolloide.

- A. Metalle:
 - 1. Reine Metallhydrosole.
 - 2. Metallkolloide mit Schutzkolloiden.
- B. Andere Elemente (S, Se usw.).
- C. Oxyde.
- D. Sulfide.
- E. Salze.

II. Organische Kolloide.

- A. Organische Salze:
 - 1. Seifen.
 - 2. Farbstoffe.
- B. Eiweißkörper.

Als Beispiele sind insbesondere herangezogen:

Albumine, Globuline; Gelatine, Hämoglobin, Casein.

An diese würden sich anschließen etwa Kohlenhydrate, wie Cellulose, Stärke, Dextrin usw., dann Kolloide, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind (Harze, Kautschuk usw.).

Da es im Plan des Buches gelegen ist, einzelne Kolloide als Beispiele heranzuziehen, so werden im speziellen Teil des Buches hauptsächlich die in obiger Einteilung angeführten Kolloide besprochen werden.

Es wäre vielleicht rationeller gewesen, etwa die in Kap. 13 besprochene Einteilung durchzuführen; im Interesse der Übersichtlichkeit wurde aber darauf verzichtet. Die erwähnte Einteilung würde erforderlich machen, Substanzen, die nach dem Sprachgebrauch unter gemeinsamem Namen zusammengefaßt werden, an weit voneinander gelegenen Stellen zu besprechen: kolloides Palladium nach *Paal* müßte z. B. als reversibles Kolloid nicht bei den kolloiden Metallen, sondern hinter Eiweiß zu stehen kommen, an eine Stelle, wo man es nicht suchen würde¹.

15. Verzweigung der Forschungsrichtungen.

In einigen der vorliegenden Kapitel wurde von der Größe der Ultramikronen, der Art ihrer Aggregation und Verteilung gesprochen, so wie sie in einer Anzahl typischer Fälle erforscht sind. Hier gibt es noch viel Arbeit zu leisten, und die weitere Entwicklung des Gebietes wird zu einem besonderen (auch für die Biologie wichtigen) Zweige der Kolloidforschung führen: Zur Strukturlehre der Kolloide.

Strukturlehre.

In anderen Kapiteln war von optischen Eigenschaften der Hydrosole die Rede, und in späteren Abschnitten des Buches wird noch Ausführlicheres darüber mitgeteilt werden. Ebenso werden wir uns näher mit der Bewegung und elektrischen Ladung der Teilchen befassen, mit osmotischem Druck, Diffusionsvermögen der Kolloide u. dgl. m. Untersuchungen, welche diese Gebiete betreffen, gehören einem anderen Zweige der Kolloidforschung an: der Kolloidphysik. Diese befaßt sich in erster Linie mit den Beziehungen der ultramikroskopischen Teilchen zu den Energiearten, also zur strahlenden, elektrischen, mechanischen Energie und zur Wärme.

Kolloidphysik.

Die Kolloidchemie in engerem Sinne endlich behandelt die Kolloide ähnlich wie die Experimentalchemie und befaßt sich mit der Beschreibung der in Betracht kommenden Stoffe und Systeme, ihrer Darstellung, ihren Reaktionen.

Kolloidchemie
in engerem
Sinne.

Der übliche Begriff Kolloidchemie umfaßt zwar auch die beiden anderen erwähnten Gebiete; es wird aber bei der rapiden Entwicklung aller dieser Forschungsbereiche schon aus praktischen Gründen eine Einteilung derselben nötig werden in Strukturlehre, Kolloidphysik und die eigentliche Kolloidchemie.

Eine erfolgreiche Theorie der bei den Kolloiden anzutreffenden Reaktionen wird erst möglich sein, wenn wir klar zwischen den an der Teilchenoberfläche sich abspielenden rein chemischen Reaktionen und den auf echter Adsorption und auf Zustandsänderungen beruhenden Vorgängen unter-

¹ Aus dem gleichen Grunde ist auch davon abgesehen worden, eine dritte Klasse von Kolloiden für diejenigen Systeme aufzustellen, welche sowohl organische wie anorganische zerteilte Stoffe enthalten.

scheiden gelernt haben. Der Theorie wird eine Systematik der typischen Vorgänge vorausgehen müssen (s. Kap. 30).

Die Kolloidphysik ist namentlich auf Grund der theoretischen Forschungen von *Einstein* und *v. Smoluchowski* über *Brownsche* Bewegung und Diffusion, von Lord *Rayleigh*, *Mie* u. a. über das optische Verhalten disperser Systeme und der diesbezüglichen Experimentaluntersuchungen heute schon so weit entwickelt, daß sie als selbständige Wissenschaft auftreten könnte.

Für die Kolloidchemie sind die Resultate der Kolloidphysik vielfach unentbehrlich und müssen schon deshalb berücksichtigt werden. Als Grundlage für eine erfolgreiche Behandlung beider Wissenszweige ist aber die Strukturlehre anzusehen. Dies ist der Grund, warum ihr hier ein besonderer Abschnitt gewidmet wird.

Aber noch ein anderes bisher vielumstrittenes Gebiet erfordert eingehende Behandlung. Wir wissen, daß die Kolloide als feinteilige Materie eine starke Entwicklung der Grenzflächen aufweisen, insofern als die Summe der Oberflächen aller Teilchen viel größer ist als die derselben Teilchenmasse in größerem Zustande.

An diesen stark entwickelten Grenzflächen zwischen Teilchen und den umgebenden Medien können nun allerlei chemische wie auch physikalische Vorgänge stattfinden die auf die Beschaffenheit und Eigenschaften der Systeme zuweilen einen wesentlichen Einfluß ausüben.

Da hier beide Arten Vorgänge, chemische wie auch physikalische, häufig nebeneinander verlaufen, und oft schwer zu unterscheiden sind, erscheint es zweckmäßig, auf diese Dinge in einem besonderen Abschnitt einzugehen. Dies hat den Verfasser veranlaßt, eine Anzahl Kapitel über Grenzflächenerscheinungen einzufügen.

Betrachtungen dieser Art beziehen sich natürlich nur auf solche Fälle, bei denen die in den Kolloidlösungen enthaltenen Primärteilchen (Kap. 17) aus zahlreichen Molekülen zusammengesetzt sind. Diese Fälle sind aber überaus häufig gegenüber den bisher nur vereinzelt feststehenden kolloiden Lösungen, bei welchen mit Sicherheit nachgewiesen ist, daß die Einzelteilchen wirklich die Moleküle des zerteilten Stoffes sind, wie bei Hämoglobin und Eialbumin. Die zuweilen ausgesprochene Behauptung, daß alle Eiweißlösungen molekulare Zerteilungen enthalten, und daß die Aggregation bei ihnen keine wesentliche Rolle spielt, wird einer ernsten Kritik nicht standhalten.

B. Strukturlehre.

Nähere Vorstellungen über die Größe und die Beschaffenheit der in den Kolloidlösungen vorhandenen Teilchen hat man erst nach Ausbildung der Ultramikroskopie und Ultrafiltration bekommen. Durch Anwendung der *Debye-Scherrerschen* Methode der Röntgenaufnahme regellos orientierter Teilchen wurden unsere Kenntnisse in dieser Richtung in höchst willkommener Weise ergänzt; es werden aber noch sehr viele sorgfältige Untersuchungen erforderlich sein, um das bisher vorliegende Bild soweit zu vervollständigen, daß wir über die bei den einzelnen Kolloidsystemen auftretende Mannigfaltigkeit eingehend unterrichtet sind.

Unsere Kenntnisse sind aber schon derart, daß es an der Zeit scheint, die Aufmerksamkeit durch eine kurze zusammenfassende Darstellung auf diesen Gegenstand zu lenken. Denn dort, wo früher nur ein Kontinuum oder grauer Nebel gesehen wurde, lösen sich die Raumelemente dieser Gebilde in eine Fülle von Einzelteilchen, über deren Beschaffenheit wir in bestimmten Fällen recht gut orientiert sind.

16. *Nägeli's* Theorie.

Ein Forscher, der durch unermüdliche Arbeit eine klare Vorstellung über die räumliche Beschaffenheit der kolloiden Lösungen, Gallerten und Fasern zu gewinnen suchte, ist *C. v. Nägeli*.

Auf Grund eingehender Untersuchungen kam er zu der Annahme, daß alle Kolloide aus kleinen, anisotropen Molekularaggregaten aufgebaut sind, die er *Micelle* nannte¹. Die Doppelbrechung der Fasern erklärte er aus orientierter Lagerung dieser kleinen Kryställchen, die Isotropie der Gallerten aus der Annahme, daß die *Micelle* darin in unregelmäßiger Weise angeordnet sind.

*Nägeli*² schreibt darüber:

„Die Stärkekörner, die Cellulosemembranen, sowie alle anderen organisierten Gebilde, sie mögen aus eiweißartigen, leimgebenden, elastischen, hornartigen oder anderen Substanzen bestehen, sind nicht unmittelbar aus den Molekülen aufgebaut, so daß diese eine kontinuierliche Zusammenordnung bilden würden, — sondern die nächsten Bestandteile sind krystallinische Molekülgruppen (*Micelle*), welche im imbibierten Zustande je durch eine Wasserschicht voneinander getrennt sind. Die Krystallnatur der *Micelle* ergibt sich vorzüglich aus dem optischen Verhalten gegen das polarisierte Licht, ihre

¹ *C. v. Nägeli*: Stärkekörner (1858); Theorie der Gärung, München (1879).

² Theorie der Gärung. S. 98 bis 100.

Benetzung mit Wasserhüllen aus den Erscheinungen beim Aufquellen und Eintrocknen der organisierten Substanzen.

In analoger Weise wie die Salz- und Zuckerkrystalle sich im Wasser in die einzelnen Moleküle auflösen, können die organisierten Körper in einer geeigneten Lösungsflüssigkeit in die Micelle zerfallen und eine Lösung bilden. Die Ursachen für den letzteren Vorgang sind die nämlichen wie für den ersteren. Da aber die (krystallinischen) Micelle selbstverständlich untereinander einen weniger festen Zusammenhang haben als die Moleküle der nämlichen Verbindung, so ist es begreiflich, daß die Lösungsursachen sich schon mächtig genug erweisen, um Micelle von einem Körper loszutrennen und eine Micellarlösung zu bilden, während sie noch viel zu schwach sind, um die Micelle in die Moleküle zu zerlegen und eine Molekularlösung herzustellen. Alle organisierten Körper zerfallen zuerst in die Micelle, wenn überhaupt eine Trennung in kleinste Teilchen möglich ist; und im allgemeinen sind von den organisierten Verbindungen bloß Micellarlösungen bekannt, die auf sehr verschiedene Weise erhalten werden.

Die Annahme, daß die organisierten Substanzen bei der Lösung in die Micelle und nicht in die Moleküle zerfallen, ist nicht bloß eine theoretische Folgerung aus den vorhandenen Umständen, sondern sie wird auch durch mehrere Tatsachen bestätigt, welche zugleich die unterscheidenden Merkmale der Micellarlösungen gegenüber den Molekularlösungen aufzeigen. Die wichtigste Tatsache ist die, daß die kleinsten Teilchen der Lösungen organisierter Verbindungen beim Übergang in den festen Zustand sich nicht zu Krystallen, sondern zu krystallähnlichen Körpern zusammenlegen, deren Bau mit dem der organisierten Substanzen übereinstimmt.¹

Nägeli nennt diese „Krystalloide“¹ und fährt fort:

„Die Krystalloide haben die größte Ähnlichkeit mit Krystallen, aber sie imbibieren sich mit Wasser, verlieren dasselbe wieder durch Verdunstung (Eintrocknen) und sind unter dem Einfluß stärkerer Mittel (Säuren, Alkalien usw.) einer weitgehenden Quellung fähig. Die Micelle in den Krystalloiden sind also im benetzten Zustande durch Flüssigkeitsschichten getrennt. Diese Micelle erweisen sich mit Hilfe des polarisierten Lichtes als doppelbrechende winzige Kryställchen. Sie sind ferner, was ihre Zusammenordnung betrifft, entweder, wie die Moleküle in den gewöhnlichen Krystallen, in parallele Ebenen geordnet, die nach drei räumlichen Dimensionen verlaufend sich kreuzen (in den Krystalloiden der Albuminate), oder in Kugelschalen um einen gemeinsamen Mittelpunkt (in den Sphaerokrystalloiden von Inulin) oder in Zylindermänteln um eine gemeinsame Achse gelagert (in den Zylindrokrystalloiden oder Diskokrystalloiden von Amylodextrin). Die Analogie mit den Krystallen besteht darin, daß die Micelle in der nämlichen Schicht gleichartig gerichtet sind und daß die gleichlaufenden Schichten in ihrer Orientierung miteinander übereinstimmen“.

In Gallerten bilden die Micelle ein Netzwerk, sind kettenartig oder baumartig verästelt angeordnet und schließen so größere Flüssigkeitsmengen ein, die als capillares Imbibitionswasser weniger fest gebunden sind wie das in den Micellverbänden.

Die Kolloidlösungen sind nach *Nägeli* Micellarlösungen und enthalten die Micelle entweder getrennt oder zu Gruppen (Micellverbänden) vereinigt. Er² schreibt darüber:

„Die Micelle vereinigen sich aus einer Micellarlösung auf zwei verschiedene Arten zu Verbänden, entweder in regelmäßiger Art, wobei sie nach den nämlichen Regeln zu einem Krystalloid zusammentreten, wie die Moleküle oder Pleone zu einem Krystall

¹ Der Begriff „Krystalloid“ in diesem Sinne ist geeignet, Verwirrung herbeizuführen, da *Graham* das Wort „Krystalloid“ in einem ganz anderen Sinne gebraucht und der Sprachgebrauch der *Grahamschen* Definition gefolgt ist (Definition s. S. 2).

² l. c. S. 126.

(die drei Normen, nach denen dies geschieht, habe ich im Text angegeben), — oder in unregelmäßiger Weise, indem sie sich beliebig, bald mehr baumartig, bald mehr netzartig, aneinanderhängen. Diese unregelmäßigen Verbände sind entweder getrennt in der opalisierenden Flüssigkeit, oder sie hängen alle zusammen und bilden eine stehende Gallerte.“

Es muß Staunen erregen, wie weit *Nägeli* hier seiner Zeit vorausgeeilt war. Nicht nur, daß er die Faserstrukturen richtig erkannt hat (Näheres s. Kap. 28), sein scharfer Beobachtungssinn führt ihn auch zu bestimmten Vorstellungen über die in den Kolloidlösungen enthaltenen Primär- und Sekundärteilchen, lange bevor man die Mittel besaß, deren Existenz mit Sicherheit zu erweisen.

Seine scharfsinnigen Folgerungen fanden nicht die Anerkennung, die sie verdienten; bald wandte man sich ziemlich allgemein der Wabentheorie *Bütschlis* zu, die in mikroskopisch sichtbaren Waben die eigentlichen räumlichen Elemente, das Wesen der Gelstrukturen erblickte. Die wiederholten Versuche *H. Ambronns*, der Theorie *Nägelis* Geltung zu verschaffen, fanden erst jüngst die Beachtung, die sie verdienten.

Die Grundannahmen *Nägelis* müssen heute als gültig für zahlreiche, wenn auch durchaus nicht für alle Kolloidsysteme, angesehen werden.

17. Primär- und Sekundärteilchen.

Schon die ersten ultramikroskopischen Beobachtungen an koagulierenden Hydrosolen führten zu den Begriffen Primär- und Sekundärteilchen, zuerst als α - und β -Teilchen bezeichnet¹.

α - u. β -Teilchen.

Man erkannte, daß die unter Farbumschlag erfolgende Koagulation des roten kolloiden Goldes stets mit einer Verminderung der Teilchenzahl verbunden war. Die im Ultramikroskop grünen Primärteilchen des roten kolloiden Goldes vereinigten sich dabei zu hellerleuchtenden braunen Sekundärteilchen. Amikroskopische rote Hydrosole ließen, während die Farbe der Sole in der Durchsicht allmählich in Blauviolett überging, winzige braune Goldteilchen an der Grenze der Sichtbarkeit erkennen, die mit der Zeit größer und zahlreicher wurden. Man konnte auf diese Weise alle Abstufungen der Teilchen von den kleinsten Submikronen bis zu recht großen absetzenden Goldteilchen in brauner Farbe erhalten. Da bei der Herstellung der roten Goldsole und Rubingläser aber auch alle Abstufungen von Teilchen in grüner Farbe erhalten wurden, so ergab sich die Folgerung, daß zwei Arten von Goldteilchen existieren müssen, die nicht durch die Masse des in ihnen enthaltenen Goldes, sondern durch die Art ihrer Raumerfüllung sich voneinander unterscheiden.

Die sowohl bei Rubingläsern wie bei Goldlösungen durchgeführten Zählungen führten zu dem Ergebnisse, daß sowohl grüne wie braune Goldteilchen gleicher Masse existieren, also Teilchen, die trotz gleichen Goldgehalts voneinander verschieden sind.

¹ *Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905, S. 13. Die Bezeichnung Primär- und Sekundärteilchen wurde zuerst von *W. Mecklenburg* gebraucht. Zeitschr. f. anorg. Chemie 74, 262 (1912); ferner *Zsigmondy*: Fundamentalbegriffe I. Zeitschr. f. phys. Chemie 98, 22 u. 28 (1921).

Farbänderung
bei der
Aggregation.

Die Tatsache, daß bei der Aggregation von grünen Goldteilchen, falls sie rein sind, stets braune entstehen, führte im Verein mit vielen anderen Beobachtungen zu der Schlußfolgerung, daß die letzteren durch flockenartigen Zusammentritt der ersten entstehen, daß also die durch Koagulation entstandenen braunen Teilchen nicht mit Gold massiv erfüllt sein konnten (zweite Auflage dieses Buches, Kap. 39, S. 106 bis 107).

Es war naheliegend, bei den grünen Teilchen massive Raumerfüllung mit Gold anzunehmen, und die Richtigkeit dieser Annahme wurde später in mehrfacher Weise bestätigt.

Für die massive Raumerfüllung der grünen Goldteilchen spricht zunächst, daß sie als Kryställchen durch normales Wachstum aus kleineren Goldteilchen bei der Reduktion krystalloider Goldverbindungen entstehen.

Die Theorie der Farben des kolloiden Goldes nimmt gleichfalls massive Raumerfüllung der Submikronen an und kommt so zu einer Berechnung der Absorptionsspektren der roten Hydrosole, die mit der Erfahrung gut übereinstimmt (III. u. IV. Aufl., Kap. 41).

Auf Grund von Röntgenaufnahmen konnte *Scherrer* die Größe von ultramikroskopischen primären Goldteilchen auf einem ganz neuen Wege berechnen. Die Übereinstimmung mit den durch Ultramikroskopie und auf anderem Wege gefundenen Teilchengrößen und den *Scherrerschen* Resultaten spricht gleichfalls dafür, daß die Teilchen mit Gold massiv erfüllt sind (s. *Scherrers* Beitrag zur dritten Auflage dieses Buches).

Wie schon eingangs erwähnt, habe ich ursprünglich die grünen Goldteilchen als α -Teilchen bezeichnet, die daraus entstandenen braunen als β -Teilchen. Da aber in der Elektronik und Radioaktivität diese beiden Ausdrücke in ganz anderem Sinne gebraucht werden und ihre Bedeutung dadurch festgelegt ist, die Unterscheidung beider Teilchenarten für die Kolloidchemie aber große Bedeutung besitzt, mußte nach einem neuen Ausdruck zur Bezeichnung der ursprünglichen und der daraus durch Aggregation gebildeten Teilchen gesucht werden.

W. Mecklenburg ist später bei der Zinnsäure auf ganz analoge Verhältnisse gestoßen und hat die Wörter Primär- und Sekundärteilchen eingeführt; neuerdings unterscheidet er beide Arten als Ein- und Vielteilchen¹.

In der Strukturlehre haben diese Begriffe zweifellos grundlegende Bedeutung, und man wird immer wieder auf sie zurückgreifen müssen. Es scheint mir daher vorteilhaft, zu ihrer Bezeichnung ganz kurze eindeutige Wörter zu wählen, von denen angenommen werden kann, daß sie später in die anderen Kultursprachen übergehen werden.

Protone und
Polyone.

Ich möchte daher vorschlagen, die Primärteilchen kurz als Protone oder Monone und die Sekundärteilchen als Polyone zu bezeichnen². Ich werde diese Wörter neben den schon eingeführten hier gebrauchen.

¹ Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde 1909, Heft 1 u. 2.

² Nachdem Verfasser die Bezeichnung Polyone und Protone in einem Vortrage (Zeitschr. f. angew. Chem. 35, 449 [1922]) eingeführt hatte, wurde er auf die Möglichkeit einer Verwechslung mit dem Wort Protone, das jetzt oft zur Bezeichnung der

Protone oder Primärteilchen sind also kleine, meist ultramikroskopische Teilchen, die im Gegensatz zu den später S. 49 erwähnten Vacillonon stofflich konstant zusammengesetzt und als mit der Materie des kolloid gelösten Stoffes massiv erfüllt aufzufassen sind.

Polyone oder Sekundärteilchen aber entstehen als flockenartige Gebilde durch Zusammentritt der Protone.

Um die Begriffe klarzulegen, seien sie durch Zeichnungen veranschaulicht. Bei roten Goldlösungen haben wir z. B. Primärteilchen zwischen 1 bis $40\ \mu\mu$ und darüber (Fig. 10).

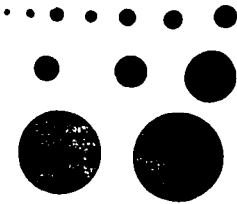


Fig. 10. Primärteilchen verschiedener Größe, wie sie in roten kolloiden Goldlösungen vorkommen, zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse als Kugeln dargestellt.

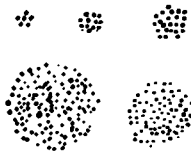


Fig. 11. Sekundärteilchen (Polyone) verschiedener Größe aus kleinen Primärteilchen (Protonen).

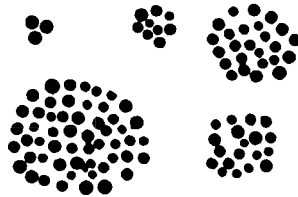


Fig. 12. Sekundärteilchen verschiedener Größe aus größeren Protonen.

Die Größe der Primärteilchen läßt sich willkürlich variieren, wir kennen Hydrosole mit Teilchen von $2\ \mu\mu$ Lineardimension oder solche von 5, 10, 20, $40\ \mu\mu$ usw.

Durch Zusammentritt der Protone zu flockenartigen Aggregaten lassen sich Polyone verschiedener Größe herstellen, und aus jeder Art Protone eine Unzahl von Systemen verschiedenen Dispersitätsgrades (Beispiele in Fig. 11, 12 und 13).

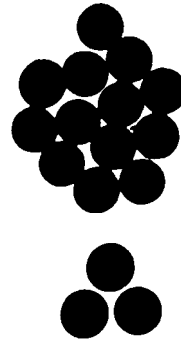


Fig. 13. Polyone aus großen Protonen.

Das Proton kann krystallin sein wie beim kolloiden Golde, aber auch amorphfest oder -flüssig (z. B. im kolloiden Quecksilber). Das Micell *Nägels* ist ein krystallines Proton.

Es sei hier noch besonders hervorgehoben, daß beim Zusammentritt von Protonen nicht immer Polyone entstehen. Die flüssigen Primärteilchen vereinigen sich öfter in der Art, daß neue größere Tröpfchen entstehen. Wir werden darauf zurückkommen.

Wasserstoffkerne gebraucht wird, aufmerksam gemacht. Obgleich eine derartige Verwechslung kaum möglich ist, will Verfasser gern einem Vorschlage von *H. Lachs* folgen und neben dem Worte Protone auch das Wort Monone gebrauchen.

Krystalline Protone können sich gleichfalls durch Sammelkrystallisation zu größeren Kryställchen direkt vereinigen, dieser Fall tritt allerdings bei der gewöhnlichen Elektrolytkoagulation in der Regel nicht ein.

Eine Verminderung des Dispersitätsgrades kann also auf zweierlei Weise erfolgen: durch Zusammentritt der Protone zu Polyonen und durch Zusammenwachsen der Protone selbst zu größeren Teilchen derselben Art.

Man erkennt sofort, daß nur die zweite Art der Dispersitätsverminderung zu einer wirksamen Verkleinerung der Gesamtoberfläche führt; durch die erste Art der Teilchenvergrößerung wird die Gesamtoberfläche nur in dem Maße verringert, als die Einzelteilchen dabei zur Berührung kommen.

W. Mecklenburg ist, von ganz anderen Tatsachen ausgehend, auf die Begriffe Primär- und Sekundärteilchen gekommen, und konnte die bei der Zinnsäure auftretende Mannigfaltigkeit unter Zugrundelegung dieser Begriffe in bester Weise erklären. Nach ihm ist die Größe der Primärteilchen maßgebend für die Reaktionen der Zinnsäure und das Auftreten von Sekundärteilchen für deren optisches Verhalten. Aus der leichteren Fällbarkeit, der größeren Beständigkeit gegen Reagenzien und dem Studium der Adsorption folgert *Mecklenburg*, daß die b-Zinnsäure größere Primärteilchen enthalte als die a-Zinnsäure, und daß ein Präparat um so mehr die Eigenschaften einer b-Zinnsäure habe, je größer seine Primärteilchen seien (vgl. III. Aufl., Kap. 71).

Das weitere Studium der Zinnsäure hat dann ergeben, daß alle Gele wie Sole der Zinnsäure, auch die der b-Säure, aus sehr kleinen amikroskopischen Primärteilchen bestehen, die isoliert im Solzustande leicht Ultrafilter passieren¹, aber meist flockenartig zu Polyonen vereinigt sind.

Bei der Behandlung eines Gels mit wenig Alkali zerfällt dieses zunächst in negativ elektrisch geladene Sekundärteilchen, die groß genug sind, um von Ultrafiltern quantitativ zurückgehalten zu werden. Durch Vermehrung des Alkalizusatzes kann man eine stufenweise Verkleinerung dieser flüssigkeits-erfüllten Sekundärteilchen bewirken (vgl. III. Aufl., Kap. 71) und schließlich zu Primärteilchen gelangen.

*Cassius*sches Purpur. Besonders interessant und lehrreich gestaltet sich das Studium des *Cassius*-schen Purpurs. Dieser besteht (nach der III. Aufl., S. 259 angegebenen Methode hergestellt) aus sehr kleinen Primärteilchen von Gold und Zinnsäure. In einer auf Vorschlag des Verfassers durchgeführten Untersuchung zeigte *Baumann*², daß das gallertige Gel des Purpurs durch stufenweise gesteigerten Zusatz von Kaliumhydrat in immer kleiner werdende Ultramikronen zerfällt, deren Größe durch Membranfiltration annähernd ermittelt werden kann. Die so hergestellten Polyone enthalten (jedes einzelne) eine sehr große Anzahl von Gold- und Zinnsäureamikronen³.

¹ Vgl. III. Aufl., Kap. 72 u. 73.

² Inaugural-Dissertation. Göttingen 1921.

³ Der Versuch, alle diese Erscheinungen in chemischem Sinne zu deuten, muß dem Fachmann recht naiv erscheinen.

18. Eigenschaften, die vom Teilchenabstand abhängen.

Durch Untersuchung von goldhaltigen Gelatinehäutchen sind *Kirchner* und *Zsigmondy* schon vor Jahren auf mikroskopische, gelatinehaltige Polyone aus Gold gestoßen, die durch Auflösung in heißem Wasser wieder in die ursprünglichen Protone zerfielen. Jedes der mikroskopischen Polyone bestand aus vielen hundert bis tausend Primärteilchen und zeigte ein interessantes Farbenspiel: Das in der Durchsicht blaue Teilchen wurde bei Befeuchten mit H_2O rot und nach dem Eintrocknen sofort wieder blau. Beim Anfeuchten quillt die Gelatine, wodurch die Protone voneinander entfernt werden, was den Farbumschlag von Blau nach Rot zur Folge hat. Der Abstand der Primärteilchen innerhalb der Sekundärteilchen ist also auf die Farbe des Aggregates, das im Mikroskop als ein Einzelteilchen erscheint, von Einfluß.

Farben-
änderungen.

Gelatine-Gold.

Noch überraschender und in gleichem Sinne zu deuten ist der Farbumschlag von Rot in Blau und von Blau in Rot, der in Gold-Caseingemischen durch Säure und Alkali hervorgebracht wird (III. u. IV. Aufl., S. 386)¹.

Casein-Gold.

Auf gleicher Grundlage fußend hat *Fr. Weigert* seine sehr interessanten doppelbrechenden photographischen Schichten erklärt.

Aus den erwähnten Beispielen ersieht man, daß der Abstand innerhalb der Sekundärteilchen einen großen Einfluß auf die Farbe des dispersen Systems haben kann. Dieser Einfluß kommt aber nur bei sehr kleinen Abständen, wenn die Teilchen sich beinahe berühren, zur Geltung. Im *Cassius*schen Purpur sind die Goldteilchen durch eingelagerte Zinnsäure weiter voneinander entfernt, und die rote Farbe bleibt bestehen, selbst wenn man das Hydrosol durch Elektrolyte fällt und in der Kolloidlösung ein Niederschlag erzeugt wird; der gallertige Niederschlag ist rot wie die Flüssigkeit. Ähnliche Fällungen ohne Farbwandlung kann man in Farbstofflösungen, bei kolloiden Oxyden und Sulfiden erhalten; meist ist dann aber der Niederschlag gallertig, stark wasserhaltig und leicht peptisierbar, ganz anders als die Niederschläge, welche man erhält, wenn man reine Metallhydrosole mit Elektrolyten koagulierte.

Dispersitäts-
änderung ohne
Farben-
umschlag.

Auch bei Gegenwart von Schutzkolloid können noch Farbumschläge eintreten, wenn die Metallteilchen bei der Koagulation einander genügend nahetreten. Man kann dann durch Zusatz von energischeren Koagulationsmitteln noch weitere Farbenänderungen erzielen; derartige habe ich bei Koagulation von *Leas* kolloidem Silber durch Alkohol und geeignete Salze beobachtet. Höchstwahrscheinlich ist hier nicht die Vereinigung von Sekundärteilchen zu größeren Flöckchen, sondern die Verringerung der Abstände innerhalb der Sekundärteilchen als Ursache der Farbenänderung anzusehen (vgl. auch kolloidales Gold und Silber, Farbenänderungen, III. Aufl.).

Kolloide mit großen Flüssigkeitseinschlüssen der Sekundärteilchen werden häufig als lyophile Kolloide bezeichnet, die anderen mit intensiverer Aggregation der Sekundärteilchen als lyophobe².

¹ S. Anm. 3, S. 42.

² Auch als Emulsoide und Suspensoide sind derartige Kolloide unterschieden worden.

Verhalten
gegen
Reagenzien. Selbst das Verhalten gegen chemische Reagenzien kann weitgehend durch den Abstand der Primärteilchen innerhalb der Sekundärteilchen beeinflusst werden. Auffällige Beispiele bietet das Gel der Zinnsäure, das, aus Zinntetrachlorid durch Hydrolyse frisch bereitet, sehr große Flüssigkeitsmengen einschließt und darum gallertig durchscheinend und leicht peptisierbar ist. Einfaches Absaugen auf dem Filter ohne Eintrocknen genügt, um die Peptisierbarkeit gegenüber stark verdünnter Kalilauge geradezu zu vernichten; viel größere Konzentrationen von Alkali sind dann erforderlich, um ein Hydrosol herzustellen.

19. Größe der Primär- und Sekundärteilchen.

Protone und Polyone der Hydrosole können jede Größe zwischen molekularen und mikroskopischen Dimensionen besitzen mit der Einschränkung, daß die Polyone stets größer sein müssen als die Protone, aus denen sie bestehen. Ein Beispiel dafür wurde bereits Kap. 17 gegeben (vgl. Fig. 10—13).

Die Größe der Sekundärteilchen ist also nach unten hin begrenzt durch die der Primärteilchen, aus denen sie bestehen. Da aber beliebig viele der letzten zu Komplexen zusammentreten können, so ist ihre Größe nach oben hin in keiner Weise eingeschränkt. In der Tat ist jedes mikroskopisch sichtbare durch Fällung entstandene Körnchen eines pulvrigen oder gallertigen Niederschlags als Sekundärteilchen anzusehen, das aus unzähligen viel kleineren Primärteilchen zusammengesetzt ist, viele Millionen oder Milliarden, ja selbst Billionen derselben enthalten kann; und jede makroskopisch sichtbare Flocke eines solchen Niederschlags ist wieder durch Zusammenlagerung von unzähligen kleinen mikroskopischen Sekundärteilchen oder Micellverbänden entstanden.

Da nun aus jeder Art Primärteilchen bestimmter Größe unzählige Arten von Sekundärteilchen verschiedener Größe entstehen können, zu jeder Art von Protonen also sehr viele Arten von Polyonen gehören, so ist zu erwarten, daß man viel öfter Polyone als Protone in kolloiden Systemen antreffen wird.

In der Tat bestehen sehr viele Niederschläge der analytischen Chemie aus recht großen abfiltrierbaren Sekundärteilchen.

Bei der Herstellung kolloider aus krystalloiden Lösungen hat man es jedoch in vielen Fällen in der Hand, die Vereinigung der zunächst entstehenden Primärteilchen zu verhindern und so die Bildung von Vielteilchen auszuschließen¹.

1. Variation der Teilchenabstände.

Durch Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln war es möglich, kolloide Goldlösungen bestimmter Teilchengröße herzustellen (III. Aufl., Kap. 40), die

¹ Weitgehende Verdünnung und Gegenwart von Spuren aufladender Elektrolyte sind wirksame Faktoren (vgl. III. Aufl., Kap. 40, kolloides Gold). Man glaube aber nicht, daß der Zusatz von Schutzkolloiden zu den Reaktionsgemischen ein wirksames Mittel wäre, reine Primärteilchen zu züchten.

dann ein ungemein wertvolles Material zur ultramikroskopischen und physikalischen Analyse abgegeben haben. Mit ihrer Hilfe konnte man viele Wandlungen der Kolloidsysteme mit Sicherheit verfolgen und synthetische Sekundärteilchen der verschiedensten Größe und Beschaffenheit gewinnen. Studien dieser Art geben auch die sichere Grundlage zum Aufbau der Strukturlehre.

Wie man zu Sekundärteilchen verschiedener Beschaffenheit gelangen kann, ist in den vorhergehenden Kapiteln schon angedeutet worden. Hier sei nur kurz das Prinzipielle wiederholt. — Grundbedingung ist, Primärteilchen zu wählen, welche chemisch indifferent sind und deren Größe oder Masse sich im Ultramikroskop durch Auszählen feststellen läßt¹.

A. Zu Sekundärteilchen dichtester Aggregation gelangt man durch direkte Elektrolytkoagulation des reinen kolloiden Goldes. Die Teilchenvereinigung ist irreversibel, weder durch Waschen noch durch Peptisationsmittel rückgängig zu machen, von einem Farbumschlag und Zunahme der Trübung begleitet. Im geeigneten Augenblick kann man die fortlaufende Aggregation der Primär- und Sekundärteilchen und die der letzteren zu größeren Gebilden durch Hinzufügen von Schutzkolloiden unterbrechen und so den Koagulationsvorgang eingehend studieren (vgl. Kap. 54).

B. Sekundärteilchen lockerer Beschaffenheit kann man sich leicht verschaffen durch Zusatz von etwas kolloider Zinnsäure (III. Aufl., Kap. 69) zur Goldlösung und Koagulation mit wenig Tropfen Salzsäure. Hier tritt bei geeigneten Mengenverhältnissen kein Farbumschlag und keine starke Trübung ein, der gebildete Niederschlag ist schön durchsichtig, gallertig, rot gefärbt², und läßt sich durch Alkali wieder peptisieren, d. h. die primären Goldteilchen — durch Zinnsäure voneinander getrennt — lassen sich durch Alkalien wieder frei beweglich machen.

C. Eine Zwischenstufe zwischen beiden Arten von Micellverbänden erhält man durch vorsichtiges Hinzufügen sehr kleiner Mengen von Kasein zur reinen Goldlösung und nachträglichem Zusatz von Säuren. Die Aggregation der Einteilchen ist jetzt mit einem Farbumschlag verknüpft, der durch Hinzufügen von Alkali wieder rückgängig gemacht werden kann. Der Säurezusatz bewirkt eine so weitgehende Annäherung der Primärteilchen, daß die Farbenänderung Rot-Violett und eine braune diffuse Zerstreuung auftritt. Alkalizusatz verursacht neuerliche Trennung der Goldteilchen und über verschiedene Zwischenstufen die Wiederherstellung des ursprünglichen Zustandes.

Aus allem geht hervor, daß Sekundärteilchen sowohl mit dichtem Zusammenschluß der Primärteilchen, wie auch mit lockeren und dann mit ganz anderen Eigenschaften erhalten werden können, selbst wenn die Verhältnisse so gewählt werden, daß die Zahl der Primärteilchen in den lockeren und dichten Sekundärteilchen dieselbe ist.

¹ Man wählt zweckmäßig klare Goldsole mit kleinen Teilchen unter 20μ .

² Ähnliche Niederschläge lassen sich selbstverständlich auch mit anderen Kolloiden als Zinnsäure erhalten.

2. Trübung und Teilchengröße und -aggregation.

Die Erfahrung lehrt, daß größere Primärteilchen viel mehr Licht abbeugen als kleinere (nach *Rayleighs* Theorie wächst die diffuse Zerstreuung der Einzelteilchen mit dem Quadrat des Teilchenvolumens, daher erscheinen gröbere Zerteilungen im allgemeinen viel trüber als feinere (vgl. Kap. 4 und 5, auch 9).

Plausons
Kolloidmühle.

So sind denn auch alle dispersen Systeme, die mit *Plausons* Kolloidmühle durch Zerkleinerung von massiven Mineralien oder durch Schlagen von Öl gewonnen werden, trübe und undurchsichtig wie Milch oder Gummiguttlösung. Ihre Teilchengröße liegt nicht sehr weit unter mikroskopischen Dimensionen. So wertvoll diese Methode für die Technik sein kann: die damit erhaltenen Hydrosole sind noch weit vom Zerteilungsgrade, der in klaren Kolloidlösungen vorliegt, entfernt.

Sole, die Sekundärteilchen aus solchen Primärteilchen enthalten, werden naturgemäß auch trübe erscheinen, falls nicht die Brechungsexponenten von Medium und zerteilter Phase einander nahezu gleich sind, was fast nie zutrifft.

Klare Systeme
mit groben
Protonen.

Man kann aber auch recht große Teilchen, z. B. von Glaspulver, nahezu zum Verschwinden bringen, wenn man den Brechungsexponenten des Mediums dem des Pulvers anpaßt; aber selbst dann gibt sich das Glas wegen der verschiedenen Dispersion des Lichtes in Medium und Teilchen in recht schönen Farbererscheinungen zu erkennen¹.

Sehr kleine Pro-
töne — keine
merkliche
Trübung.

Ein wirksames Mittel, bei beliebigem Brechungsexponenten in jedem Medium die auffällige Trübung zum Verschwinden zu bringen, besteht aber in der Zerkleinerung der Teilchen bis zu Dimensionen unter $20 \mu\mu^2$. Sind die Teilchen kleiner als $20 \mu\mu$, so erscheinen selbst Goldlösungen bei gewöhnlichem Tageslicht klar (Kap. 9), obgleich die Submikronen sich darin noch im Ultramikroskop gut erkennen und auszählen lassen. Geht man von so kleinen Primärteilchen aus, so hängt die durch Koagulation erzielte Trübung sehr von der Art der Aggregation ab. Ein dichter Zusammenschluß erzeugt starke Trübungen, ein lockerer nur geringe Erhöhung des Trübungsgrades.

b-Zinnsäure aus
Sn und HNO_3 .

aus dem Sol
durch HCl .

Sehr lehrreich ist in dieser Richtung das Verhalten der *b*-Zinnsäure (Metazinnsäure). Der durch Behandlung von Sn mit konzentrierter Salpetersäure erhaltene Niederschlag ist ein weißes schweres Pulver, dessen Primärteilchen aber, wie *Franz* gezeigt hat, sehr klein sind (größer natürlich als die der *a*-Zinnsäure). Peptisiert man dieses Pulver mit verdünnter Kalilauge und fällt mit sehr wenig Säure, so erhält man einen durchscheinenden gallertartigen Niederschlag, sehr voluminös im Vergleich zum pulvrigen Ausgangsmaterial. Trotz der sehr verschiedenen Beschaffenheit der beiden Niederschläge sind die Primärteilchen in beiden „Bildungsformen“ im wesentlichen dieselben, und sie haben bei der Auflösung des Pulvers in der verdünnten Kalilauge sich nicht erheblich verkleinert, denn die charakteristischen Re-

¹ Vgl. *Christiansen*: Wiedem. Annalen **23**, 298 (1884); **24**, 439 (1885).

² Ein solcher Verkleinerungsgrad läßt sich, wenn auch schwer, auf elektrischem Wege erreichen.

aktionen der *b*-Zinnsäure finden sich auch in den gallertartigen Niederschlägen wieder.

Die Primärteilchen der Zinnsäure sind recht widerstandsfähig gegen chemische Reagenzien und bewahren — wie schon *Mecklenburg* hervorhebt — ihre Individualität trotz Auflösung und Wiederfällung, falls man nicht sehr energische Lösungsmittel längere Zeit und bei höherer Temperatur darauf einwirken läßt.

Hier haben wir also zwei Bildungsformen derselben Substanz vor uns; zwei Arten von Sekundärteilchen, die sich im wesentlichen durch die Abstände der Primärteilchen voneinander unterscheiden. Durch Röntgenaufnahme wurde festgestellt, daß in solcher Gallerte von *b*-Zinnsäure sehr kleine krystalline Partikeln enthalten sind. Während aus großen Primärteilchen durch Fällung stets grobe körnige, undurchsichtige Niederschläge entstehen, können aus sehr kleinen sowohl durchscheinende, gallertähnliche wie auch unter Umständen — bei sehr dichter Lagerung — undurchsichtige, pulvrige Niederschläge sich bilden.

Interessant ist in dieser Richtung auch das Verhalten des kolloiden Eisenoxys. Das käufliche, gealterte kolloide Eisenoxyd enthält mäßig kleine Protone¹, die durch Säuren, z. B. HCl, gefällt werden können, lange bevor sie als Ferrisalze in Lösung gehen. Der aus der klaren Lösung erhaltene Niederschlag ist meist gelbbraun undurchsichtig. Fällt man stark verdünnte Ferrisalze mit Ammoniak, so erhält man einen braunen durchscheinenden Niederschlag, der aus makroskopischen Gallertflocken besteht, die nicht nur aus sehr kleinen, sondern auch sehr locker gelagerten Primärteilchen zusammengesetzt sind.

Kolloides
Eisenoxyd.

Die lockere Beschaffenheit ergibt sich aus dem Volumen, das der Niederschlag einnimmt, und aus der Langsamkeit der Sedimentation, die Kleinheit der Protone aber aus der Leichtigkeit, mit der der Niederschlag gelöst wird und aus der linearen Polarisation, die selbst an den makroskopischen Flocken noch zu erkennen ist.

20. Aggregatzustand der Primärteilchen und Sekundärteilchen.

Die Primärteilchen können sowohl fest wie flüssig sein. Beispiele für feste Teilchen sind die bereits besprochenen krystallinen Ultramikronen. In Emulsionen oder in feineren Zerteilungen von Flüssigkeiten (Emulsoide *Wiegners*), in kolloidem Hg bei Zimmertemperatur u. a. sind zweifellos flüssige Primärteilchen enthalten.

a. Flüssige Protone; Emulsionen.

Der Aggregatzustand der flüssigen Protone scheint nicht von wesentlichem Einfluß auf das Allgemeinverhalten der Hydrosole zu sein, falls sie kein Lösungsvermögen für das Dispersionsmittel besitzen; eine Besonderheit der flüssigen Primärteilchen besteht

¹ Diese sind meist zu Polyonen vereinigt.

Verhalten
echter
Emulsionen.

allerdings in ihrem Bestreben, sich sehr leicht zu größeren Einheiten derselben Art zu vereinigen. — Jedermann weiß, wie schwer es ist, Öle in reinem Wasser zu emulgieren. Sofort nach dem Umschütteln beginnt die Entmischung, kleinere Tröpfchen vereinigen sich zu größeren, und bald ist die ganze Emulsion wieder in zwei flüssige Schichten geschieden. Ein ähnliches Vereinigungsbestreben der kleinen Primärteilchen zu größeren dürfte auch der auffallenden Unbeständigkeit des kolloiden Quecksilbers zugrunde liegen, das nur bei Gegenwart von Schutzkolloiden einigermaßen haltbar wird.

Feinere
Emulsionen.

Durch energisches Durchmischen mit Maschinenkraft gelingt es allerdings auch, feinere Ölerteilungen herzustellen. Besonders geeignet dafür ist die Kolloidmühle von *Plauson*¹ (s. auch Abs. 2, S. 46). *G. Wiegner*² hat bereits 1911 durch Emulgieren von reinem Olivenöl und destilliertem Wasser im Lavalemulsor recht beständige Emulsoide hergestellt, deren Teilchenzahl und Größe ultramikroskopisch bestimmt und die Einwirkung von Elektrolyten auf diese Systeme festgestellt. Diese Emulsoide hatten alle ziemlich übereinstimmende Eigenschaften. Der Gehalt an Öl betrug zwischen 0,01 und 0,02%, die Teilchenzahl verschiedener Proben schwankte nur zwischen 2 und $5 \cdot 10^9$ pro cem. — Die Protone hatten einen Durchmesser von 0,3 bis 0,4 μ . Feinere Zerteilungen konnten auf diesem Wege nicht erhalten werden.

Durch einfaches Schütteln in Glasgefäßen konnten nur entziehende gröber-disperse Systeme erhalten werden. Die erwähnten Emulsoide sind noch recht grobe Zerteilungen im Vergleich zu kolloidem Gold, das in der Volumeneinheit viel hunderttausendmal mehr Teilchen enthalten kann als die genannten Systeme, und dessen Ultramikronen eine bis hundertmal kleinere Lineardimension besitzen; trotzdem sind sie relativ beständig und lassen sich durch Elektrolyte koagulieren, ähnlich wie die Goldhydrosole wenn auch infolge der kleinen Teilchenzahl unvergleichlich langsamer.

Nach *F. G. Donnan*³ können verdünnte recht beständige Emulsionen durch lange fortgesetztes Schütteln von reinen Kohlenwasserstoffen mit reinem Wasser in Quarzgläsern erhalten werden; dieselben besitzen alle charakteristischen Eigenschaften der sog. „Suspensionskolloide“; ihre Stabilität wird durch Elektrolyte geradeso beeinflusst wie die der letztgenannten Systeme.

Zur Herstellung einer konzentrierten beständigen Emulsion ist in der Regel ein dritter Stoff erforderlich, der die Wiedervereinigung der getrennten Tröpfchen verhindert. Sofern diese Stoffe die Oberflächenspannung stark erniedrigen, begünstigen sie die Zerteilung des Öls im Wasser; das Wesentliche ihrer Wirkung besteht aber in der Verhinderung der Wiedervereinigung der Öltröpfchen zu größeren Primärteilchen. Schutzkolloide, insbesondere aber die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, wirken in hohem Maße emulsionsbegünstigend.

¹ Chemiker-Zeitung 44, 553, 565 (1920).

² Kolloidchem. Beihefte II, Heft 6/7 (1911).

³ General Disc. held by the Faraday Soc. und The Phys. Soc. of London 1921, p. 17.

Zuweilen entstehen in derartigen Gemischen schaumähnliche, flüssigkeits-erfüllte Gebilde, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden soll. Auch kommt es vor, daß koagulierende feine Emulsionen ihre Tröpfchen flockenartig zusammenlagern, ohne daß Vereinigung zu Primärteilchen stattfindet (*Powis* Kap. 49). Auch das Phänomen der Inversion¹ von konzentrierten Emulsionen soll hier nicht weiter besprochen werden.

Inversion von
Emulsionen.

b. Eine besondere Teilchenart: Vacillone.

Eine ganz andere Art von dispersen Systemen mit flüssigen Teilchen bilden die Lösungen im kritischen Gebiete.

Es gibt viele Flüssigkeiten, die bei niedrigen Temperaturen nur teilweise ineinander löslich sind, sich aber bei höheren Temperaturen vollständig miteinander mischen. Bei allmählich gesteigerter Temperatur nähern sich die Werte der Zusammensetzung der beiden sich berührenden Schichten, d. h. die beiden Lösungen werden einander immer ähnlicher, und schließlich werden sie identisch, vollkommen mischbar. Solche Flüssigkeitspaare sind z. B. Phenol und Wasser, Isobutylalkohol und Wasser, Amylen und Anilin usw. Jedem dieser Flüssigkeitspaare bestimmter Zusammensetzung entspricht eine bestimmte Temperatur, die kritische, bei deren Überschreitung vollständige Vermischung eintritt.

Bei der Abkühlung der Mischungen beobachtet man eine zunächst leichte, sodann zunehmende Opaleszenz, die sich in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur zu intensiver milchiger Trübung steigert; kurze Zeit darauf tritt vollständige Entmischung ein.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Mischungen sind eingehend in Lehr- und Handbüchern der physikalischen Chemie behandelt, so daß darauf verwiesen werden kann. Uns interessieren hier nur die Mischungen im kritischen Gebiete, weil sie gewisse Ähnlichkeiten mit lyophilen Kolloiden aufweisen, auf die *D. Konowalow*², später auch *Wo. Ostwald* hingewiesen hat; für die Strukturlehre kommt insbesondere eine interessante ultramikroskopische Untersuchung eines Schülers von *Konowalow*, *W. v. Lepkowski*³ in Betracht: Bei der Abkühlung von Gemischen von Amylen (Trimethyläthylen) und Anilin (mit 46 Mol.-% Anilin) zeigen sich oberhalb des kritischen Punktes, der bei 14,5° C liegt, im Kardioid-Ultramikroskop die folgenden Erscheinungen⁴:

„Bei einer Temperatur weit oberhalb der kritischen erkennt man ein graues Feld mit einem helleren Kreis in der Mitte⁵. Je mehr sich das Mikro-

Entmischung
im Ultra-
mikroskop.

¹ Die Umkehr von Dispersionsmittel und disperser Phase; die letztere, z. B. Öl (in Wasser) wird zum Dispersionsmittel und Wasser die disperse Phase. Das spielt in der Margarinefabrikation eine wichtige Rolle. [Vgl. *Wa. Ostwald*: Kolloid-Zeitschr. 6, 103 (1910) u. 7, 64 (1910); *W. Clagton*: Gen. Disc. Farad. Soc. 1921, p. 23; *S. S. Bhatnagar*: ibid. p. 27; ferner *Freundlich*: Kapillarchemie. II. Aufl., S. 831.]

² *Drudes Annalen* 10, 360 bis 392 (1903).

³ *v. Lepkowski*: Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 608 bis 614 (1911).

⁴ ibid. S. 610.

⁵ Ähnliches hat *Flüchtbauer* bei der ultramikroskopischen Untersuchung einer kritischen Lösung beobachtet [Zeitschr. f. phys. Chemie 48, 552 (1904)].

skop mit der zu untersuchenden Lösung abkühlte, desto stärker hellte sich der zentrische Kreis auf. Dieses blieb bis zu einer gewissen Temperatur, die leider nicht festgesetzt werden konnte. In einem gewissen Moment (bei einer Temperatur nicht weit von der kritischen) erscheint das helle Gesichtsfeld nicht mehr als eine ruhige homogene Fläche, sondern als eine schon lebhaft bewegte Masse, in der jedoch noch keine getrennten Partikel zu sehen sind. Dieses Flimmern wird von außerordentlich kleinen und zahlreichen Teilchen der Flüssigkeit hervorgerufen, die selbst noch nicht zu sehen sind. Das Flimmern wird deutlicher, wenn das System tiefer gekühlt wird; man erkennt, wie die Submikronen, die wieder durch keine scharfen Konturen abgegrenzt sind, mit kolossaler Geschwindigkeit sich bewegen und gegenseitig stoßen. Es entsteht eine Art feiner Strömungen, die ihre Richtung rasch und ständig ändern. (Die Bewegung der Teilchen ist ganz anders geartet und viel lebhafter als die der Gold- und Silberteilchen in Hydrosolen dieser Substanzen.)

Plötzlich treten verhältnismäßig große Tröpfchen hervor. Es ist die kritische Temperatur und die Entmischung (Milchtrübe) erreicht. Je nach dem Gang der Kühlung traten mit einem Male entweder einzelne Tröpfchen hervor, so daß man sie beim Entstehen zählen konnte, oder mehrere zusammen, als ein Konglomerat von Tröpfchen, die, wenn die Temperatur noch tiefer fiel, sich zu größeren vereinigten.“

Bei langsamerer Abkühlung konnte an Stellen, wo ein Tropfen sich bildete, eine örtliche Zickzackbewegung der Flüssigkeit beobachtet werden; die Trennungsflächen der beiden Phasen traten mit der Kühlung allmählich schärfer hervor, bis die Tröpfchen als blendend leuchtende Kreise erschienen.

Höchst interessante Erscheinungen kann man auch bei der Erwärmung der entmischten Lösung beobachten: Die Oberfläche der Tropfen bekommt eine kolossale Beweglichkeit; ein Flimmern und Fortschleudern von kleinen Submikronen findet statt; die Grenzfläche wird undeutlich, die Tropfen werden kleiner und verschwinden endlich.

Noch deutlicher werden die Erscheinungen, wenn etwas Amylen verdunstet ist. Da kann man beobachten, wie zwei Tropfen in Vereinigung begriffen sind, man kann das langsame Zusammenfließen derselben durch Erwärmen unterbrechen, die Konturen unter Flimmerbewegung verschwinden sehen und dann durch Abkühlung die beiden Tropfen an derselben Stelle wieder auftreten lassen.

Diese Phänomene sind ganz anderer Art, als sie bei der Entmischung kolloider Lösungen, etwa bei der Gallertbildung, eintreten (vgl. Kap. 23). Die beiden Phasen bleiben in allen Stadien tropfbar flüssig und haben zunächst nahezu dieselbe Zusammensetzung.

Eine Eigentümlichkeit ist es insbesondere, durch welche sich diese Gebilde von den bisher besprochenen (Kap. 20a) unterscheiden: Die beiden Bestandteile der Flüssigkeitspaare sind ineinander zu einem beträchtlichen Grade als Krystalloide löslich. Die gegenseitige Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu, so daß die sich berührenden

Phasen ihre Zusammensetzung fortwährend durch gegenseitigen Austausch von Molekülen wechseln. Bei der kritischen Temperatur ist die Zusammensetzung der beiden Phasen nahezu identisch, und bei höheren Temperaturen geben sie eine fast homogene Lösung.

Bei Protonen findet ein solcher Austausch nicht statt; sie behalten ihre Zusammensetzung. — Wollte man die Moleküle der Bestandteile dieser Mischungen als Protone ansehen, so würden in den submikroskopischen Tröpfchen Polyone sehr wechselnder Zusammensetzung vorliegen.

Der Begriff Primärteilchen sollte aber nicht so sehr erweitert werden, daß er die Krystalloidmoleküle mit einschließt, er sollte höchstens auf solche Moleküle ausgedehnt werden, die groß genug sind, Pergamentmembranen nicht zu durchdringen. Auch erscheint es zweckmäßig, diese vorübergehend entstehenden Tröpfchen, die stetem Wechsel in der Zusammensetzung und Größe unterliegen, als einen besonderen Typus von Teilchen zu unterscheiden; wir wollen sie daher kurz als Vacillone bezeichnen.

Es erscheint fraglich, ob solche Vacillone in der Kolloidchemie eine bedeutende Rolle spielen. Es ist keinesfalls leicht, sie zu fassen. Am ehesten dürften den Vacillonen ähnliche Gebilde in ternären Systemen auftreten (z. B. bei Harzlösungen in Alkohol + Wasser, Gelatine in Wasser + Alkohol u. dgl.), in Fällen also, wo zwei Bestandteile unbegrenzt mischbar sind, der dritte aber nur in einem derselben löslich ist. In der Harzlösung würde also Harz der dritte Bestandteil sein, der (als Kondensationskern), indem er durch Wasser ausgeschieden wird, einen Teil des Alkohols festhält; so könnten Teilchen entstehen, bei denen Alkohol und Wasser die variierenden Bestandteile sind. — Es ist aber nicht unmöglich, daß auch in binären Systemen Vacillone auftreten: in Halbkolloiden, z. B. in Lösungen von Farbstoffen, Alkalisalzen der mittleren Fettsäuren u. dgl., die in verdünnter Lösung sich wie Elektrolyte verhalten, und mit zunehmender Konzentration Eigenschaften von Kolloiden annehmen. Höchstwahrscheinlich sind aber auch hier die durch Hydrolyse entstehenden Produkte wesentliche Bestandteile dieser zusammengesetzten Amikronen, so daß wir auch hier ternäre Systeme vor uns hätten. Dazu kommt noch bei allen Kolloidelektrolyten die das Verhalten mitbestimmende elektrische Ladung der Amikronen. Die Veränderlichkeit der Zusammensetzung solcher Teilchen mit der Temperatur und Konzentration würde den Namen Vacillone rechtfertigen; sie unterscheiden sich aber in mancher Hinsicht von den erwähnten Teilchen der kritischen Lösungen.

Wir haben also zu unterscheiden zwischen flüssigen Primärteilchen konstanter Zusammensetzung, die als Protone in echten Emulsionen vorkommen, und Tröpfchen variabler Zusammensetzung der kritischen Lösungen, den Vacillonen; diesen verwandt sind die noch komplizierteren Teilchen der ternären Gemische.

Auch Sekundärteilchen mit flüssigen Primärteilchen sind beobachtet worden, z. B. von *Powis*; sie scheinen aber keine große Beständigkeit zu besitzen, falls sie nicht durch Schutzstoffe stabilisiert sind.

20 a. Aggregatzustand der Sekundärteilchen.

Über die Formart der Polyone läßt sich wenig Allgemeines aussagen. Diese Aggregate nehmen eine Mittelstellung zwischen festen und flüssigen Stoffen ein und werden im allgemeinen der Deformation einen geringeren Widerstand entgegensetzen wie die Protone, aus welchen sie bestehen. Alle Übergänge zwischen fest und flüssig werden möglich sein, je nach dem Teilchenabstand und der Art, in der die Primärteilchen zusammenhängen. In Grenzfällen mögen sie auch flüssig sein, dann nämlich, wenn die Protone zu Schwärmen zusammentreten und noch eine freie Beweglichkeit gegeneinander besitzen. Im Ultramikroskop kann man zuweilen vorübergehend solche Erscheinungen beobachten. In der Regel kann man aber von freier Beweglichkeit innerhalb der Sekundärteilchen nichts wahrnehmen. Auch die wasserreichen dürften eher die Beschaffenheit von Gallertflockchen als die von Flüssigkeitströpfchen besitzen; die Beobachtungen an Gelstrukturen sprechen dafür.

21. Gestalt der Primärteilchen.

Bestimmteres als über die Formart läßt sich über die Gestalt der Primärteilchen mitteilen. Düninflüssige Primärteilchen in Solen werden wohl immer Kugelgestalt annehmen. Soweit die Protone krystalliner Natur sind, und dies ist ein durchaus nicht ungewöhnlicher Fall, kann man Näheres über sie aussagen. Sowohl ultramikroskopische wie magneto-optische Methoden wie die Röntgenaufnahme nach *Debye-Scherrer* gewähren einen Einblick in die nähere Beschaffenheit dieser Primärteilchen. Auf die hier mögliche Mannigfaltigkeit braucht an dieser Stelle nicht eingegangen zu werden; es genügt ein Hinweis auf die Krystallographie: Alle Systeme und Krystalgestalten werden im ultramikroskopischen Gebiet geradeso vertreten sein wie im mikroskopischen. Die Röntgenanalyse gestattet, das Raumgitter und bei sehr kleinen Teilchen auch die Größe festzustellen; über die Form der Kryställchen vermag sie aber nichts auszusagen. — Hier leistet die Ultramikroskopie gute Dienste. Es kommt öfter vor, daß kleine Kryställchen nach einer Dimension ins mikroskopische Gebiet hineinwachsen, nach zwei anderen hin aber submikroskopisch bleiben. Solche Nadeln sind im Ultramikroskop leicht zu erkennen (vgl. Vanadinpentoxyd¹ und Benzopurpurin²). Auch mikroskopische Blättchen, die noch submikroskopische Dicke besitzen, lassen sich leicht auf Grund ihres Reflexionsvermögens erkennen. Kleinere anisodimensionale Submikronen verraten sich durch eigenartige Beugungserscheinungen, falls ihre größeren Dimensionen nicht weit unter der Wellenlänge liegen.

Sind die Submikronen aber recht klein, dann kann man aus Beobachtungen über Polarisation und Pleochroismus noch Rückschlüsse auf ihre Gestalt ziehen. Es ist allerdings dann erforderlich, für eine gleichsinnige Orientierung

¹ Dissertation *Ostermann*, Göttingen 1921.

² *Zsigmondy*: Zeitschr. f. phys. Chem. **III**, 211 (1924).

der Teilchen zu sorgen. So haben *Ambrohn* und *Zsigmondy* aus dem Pleochroismus der mit Gold gefärbten gedehnten Gelatinepräparate auf Stäbchen- oder Blättchenform der Goldkryställchen geschlossen; *Cotton* und *Mouton* auf Grund der Doppelbrechung, die am kolloiden Eisenoxyd und anderen Präparaten durch starke magnetische Kräfte hervorgerufen wird, auf eine längliche Gestalt und Anisotropie der Einzelteilchen. *H. Siedentopf* konnte durch Druck die Submikronen in Goldlösungen und in gefärbtem Steinsalz umformen und die Farbenercheinungen im polarisierten Lichte an den Teilchen im Ultramikroskop näher studieren. *Diesselhorst* und *Freundlich* richteten die Kolloidteilchen durch die Reibung verschieden stark bewegter Stromfäden in fließenden Solen (III. u. IV. Aufl. Kap. 94).

Verdünnte Seifenlösungen bilden häufig beim Erkalten fadenförmige Kryställchen oder sternförmig gruppierte Nadeln aus. Oft genug beobachtet man also eine ausgeprägte Tendenz der Ultramikronen, zu linear bevorzugten Gebilden heranzuwachsen.

Alle diese Erscheinungen geben einen Begriff von der Mannigfaltigkeit der Formen in der „Welt der vernachlässigten Dimensionen“ und eine Erklärung für die Vielseitigkeit der Gallertstrukturen.

22. Zustandsänderungen.

Vorgänge, bei denen die Größe, die Entfernung oder die räumliche Lagerung der Protone und Polyone zueinander eine Änderung erleiden, nennt man Zustandsänderungen. Einige dieser überaus häufigen Erscheinungen sind schon in den vorhergehenden Kapiteln besprochen worden, so die Änderung der Abstände innerhalb der Polyone. Besonders auffällig werden die Zustandsänderungen bei der Koagulation und der Peptisation, zwei Vorgängen, die eine weitgehende Veränderung der Eigenschaften der Kolloidsysteme herbeiführen.

Der verhältnismäßig einfache Fall der Elektrolytkoagulation von kolloidem Gold wird in Kap. 53 u. 54 eingehend besprochen werden. Dort handelt es sich um flockenartiges Zusammentreten von entladenen Primärteilchen zu dichtgelagerten, wasserarmen, unlöslichen und nicht mehr peptisierbaren Sekundärteilchen, die einen pulverigen Niederschlag geben. Auch bei anderen irresolublen, aber peptisierbaren Kolloiden erfolgt Koagulation nach Entladung unter das kritische Potential. Auch hier kann Teilchenattraktion der entladenen Ultramikronen als die wirksame Ursache der Koagulation angesehen werden; die entladenen Teilchen lagern sich aber nicht so dicht aneinander wie bei Gold, sondern sind durch Wasserhüllen und größere Wassereinschlüsse voneinander getrennt. Das Resultat ist eine flüssigkeits-erfüllte Gallerte.

Solche Gele lassen sich oft durch nachträgliche Aufladung wieder peptisieren, in ein Sol zurückverwandeln; das Nähere über die Theorie der Peptisation soll in Kap. 61 mitgeteilt werden.

Viele andere Fälle der Gelbildung, bei welchen Elektrolyte keine wesentliche Rolle spielen, und die auch anders erklärt werden müssen, kommen vor,

z. B. bei der Erstarrung der Gelatine, von Seifenlösungen, bei der Hitze-koagulation von Eiweiß, Blutgerinnung usw.

Wenn man über die dabei eintretenden Vorgänge Aufschluß erhalten will, so muß man zunächst die Strukturen der entstehenden Gebilde näher kennenlernen. Da gerade hier (namentlich für die Biologen) wichtige Fragen auftreten, so wollen wir uns zunächst mit den Gallertstrukturen eingehender befassen. Hier zeigt sich eine große Mannigfaltigkeit, und eine einheitliche Erklärung sämtlicher Gallertstrukturen erweist sich als undurchführbar.

Einzelne Eigenschaften der Gele wie die Quellung sollen in Kap. 34 näher behandelt werden, in Kap. 61 dagegen die Peptisation. Bei letzterer spielen chemische Reaktionen schon eine erhebliche Rolle.

Eigentümliche Zustandsänderungen treten auch ein beim Schütteln kolloider Lösungen mit organischen Lösungsmitteln. Auf diese und die damit zusammenhängende Änderung der Oberflächenspannung werden wir in Kap. 37 zurückkommen.

23. Über den Bau von Gallerten und trockenen Gelen.

Gallerten können aus kolloiden Lösungen wie auch aus festen Kolloiden auf sehr verschiedene Weise gewonnen werden und sich durch ihre Eigenschaften wie in ihrer Struktur weitgehend voneinander unterscheiden. Es ist daher nicht leicht, Allgemeines über dieselben auszusagen.

Entstehung
von Gallerten.

So entsteht das Hydrogel der Kieselsäure durch Koagulation des Hydrogels und kann weder durch Verdünnen mit Wasser noch durch Erwärmen wieder in die kolloide Lösung zurückverwandelt werden. Beim Eintrocknen hinterläßt es einen glasartigen, festen, porösen Rückstand, über den später eingehend zu berichten sein wird.

Die Gelatinegallerte hingegen entsteht entweder durch Quellung fester Gelatine in Wasser oder bei Abkühlung ihrer in der Wärme bereiteten Lösung oberhalb einer bestimmten Konzentration. Sie zerfließt beim Erwärmen und entsteht neuerdings beim Erkalten. Beim Eintrocknen hinterläßt sie einen durchsichtigen Rückstand, der keine merkbaren Poren enthält und in Wasser wieder zur Gallerte aufquillt. Ähnlich verhalten sich Stärke, Agar-Agar u. dgl.

Geronnenes Eiweiß ist eine opake, stark getrübbte Gallerte, die beim Eintrocknen zu einer durchscheinenden Masse einschrumpft, die ihrerseits wieder in Wasser aufquillt.

Gallertähnliche Gebilde können auch entstehen durch chemische Reaktionen zwischen konzentrierten Salzlösungen, wobei unlösliche Körper gebildet werden.

Eigenschaften
der Gallerten.

Die typischen Gallerten unterscheiden sich von tropfbaren Flüssigkeiten durch ausgesprochene Elastizität und Formbeständigkeit; hierin stimmen sie überein mit starren, elastischen Körpern wie Stahl, Glas, Elfenbein. Von ihnen unterscheiden sie sich aber durch viel geringere Festigkeit und weitere Elastizitätsgrenzen. Sie lassen in der Regel, ohne zu zerreißen, eine größere, vorübergehende Deformation zu als die genannten starren Körper

und erinnern hierin an den Kautschuk. Die elastischen Eigenschaften sind es gleichfalls, durch welche sich Gallerten von anderen Systemen hoher Viscosität, wie pechartigen, breiartigen und plastischen Massen, unterscheiden.

Bei echten Gallerten findet man alle möglichen Übergänge zwischen typisch festen Körpern und typisch tropfbaren Flüssigkeiten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sie aus mindestens zwei Bestandteilen, einem festen und einem flüssigen, zusammengesetzt sind. Je geringer bei unveränderter innerer Struktur der Gehalt an festem Kolloid, um so mehr hat die Gallerte die Eigenschaft einer Flüssigkeit; je konzentrierter die Gallerte, um so mehr treten die Eigenschaften eines starren Körpers hervor. — Auch Übergänge zu plastischen Massen sind bekannt.

Ein charakteristisches Merkmal echter Gallerten besteht ferner darin, daß ein relativ geringer Gehalt an fester Substanz ausreicht, um Formbeständigkeit und Elastizität herbeizuführen (bei Gelatine oder Kieselsäure 1 bis 2%).

Aus verdünnten Gallerten lassen sich reichliche Mengen Wasser abpressen, das nur sehr wenig des Kolloids gelöst enthält.

Theorien der Gelstrukturen sind zum Teil schon aufgestellt worden, bevor man Mittel hatte, sie experimentell zu prüfen. Die wichtigsten Theorien der Gallertstrukturen können auf zwei Grundvorstellungen zurückgeführt werden:

Theorien der
Gelstrukturen.

1. Die Gallertelemente sind sehr kleine im Mikroskop nicht mehr sichtbare Kryställchen oder krystallartige Gebilde (*Frankenheim, Nägeli* u. a.). Ihren Zusammenhalt erhalten diese Teilchen durch Anziehungskräfte zwischen den Gallertelementen, die in nassem Zustande durch Wasserhüllen voneinander getrennt sind; die kolloide Auflösung erfolgt durch Zerfall in diese Elemente (Micellartheorie *Nägelis*).

2. Die Gallerten bestehen wenigstens im Moment ihrer Entstehung aus zwei Flüssigkeiten, einer wässerigen, dünnflüssigen und einer zähen, öartigen, die ursprünglich in der Kolloidlösung homogen gemischt sind, bei der Gallertbildung aber sich voneinander trennen und infolge der Oberflächenspannung allerlei Formen annehmen können, vorzugsweise aber Schaum- oder Wabenstrukturen (*Quincke, Bütschli, Hardy, Wo. Ostwald* u. a.).

Beide voneinander anscheinend grundverschiedene Vorstellungen sind zunächst geeignet, die wichtigsten Eigenschaften der Gallerten, ihre Formbeständigkeit und Elastizität zu erklären: die Micellartheorie unter der Annahme, daß die Teilchen infolge der Anziehungskräfte ihre im ursprünglichen Hydrosol vorhandene freie Beweglichkeit gegeneinander bei der Gallertbildung teilweise eingebüßt haben und nur mehr Verschiebungen innerhalb der Elastizitätsgrenzen gestatten; die Wabentheorie auf Grund der Erfahrungstatsache, daß selbst gaserfüllte Schäume eine gewisse Formbeständigkeit und Elastizität besitzen.

Die von anderen Forschern aufgestellten Theorien lassen sich im allgemeinen auf die erwähnten beiden Grundvorstellungen zurückführen.

Wabentheorie. Zugunsten der Annahme, daß die Gallerten, wenigstens im Moment ihrer Entstehung, aus zwei Flüssigkeiten bestehen (als Grundlage der Wabentheorie), sind zahlreiche Gründe ins Feld geführt worden, vor allem, daß man aus verdünnten Gallerten einen Teil des Wassers abpressen kann, und daß der Rückstand sich noch ähnlich wie eine „zähe Flüssigkeit“ verhält. *Quincke* betont insbesondere den Einfluß der Oberflächenspannung auf die Strukturen zahlreicher Systeme, unter anderm der Gallerten; *Bütschli* und *Hardy* schließen aus mikroskopischen Beobachtungen, daß die beiden Phasen, wenigstens im Moment der Entstehung der Gallerten, flüssig seien.

Für die Micellartheorie sprach in den Augen ihrer Gegner zunächst nichts; denn man konnte die Micellen weder sehen noch sonst direkt nachweisen. „Der Schwerpunkt dieser Theorie ist — wie *Bütschli*¹ sich ausdrückt —, daß sich das aufgenommene Wasser gewissermaßen molekular zwischen die Moleküle oder Molekülgruppen, die sog. Micellen, einlagert und daher die ganze Frage in das molekular-hypothetische Gebiet hinüberführt.“

Micellartheorie. Es darf aber nicht vergessen werden, daß *Nägeli* auf Grund seiner Micellartheorie eine Reihe von Erscheinungen in einfachster Weise erklärt hat.

So die Doppelbrechung von pflanzlichen und tierischen Fasern, die Quellung fester Kolloide in Wasser, die kolloide Auflösung, die Formbeständigkeit und Elastizität der Gallerten; das Gelatinieren verdünnter Gelatinelösungen unter der Annahme, daß die Micellen sich kettenartig aneinanderreihen und ein Gerüst von Balken mit weiten Maschen bilden, zwischen denen die Hauptmenge des Wassers nur lose gehalten wird, eine Vorstellung, die die leichte Abpreßbarkeit von Wasser aus diesen Gebilden viel besser erklärt als die Wabentheorie².

Auf gleichen Grundlagen konnte *H. Ambrohn*³ die Doppelbrechung von gedehnter Gelatine und anderen Gallerten erklären, ebenso den Pleochroismus gefärbter Fasern und manches andere.

Wie man sieht, stehen sich hier zweierlei Betrachtungsweisen gegenüber:

die eine, welche die Eigenschaften der Gallerten aus Gesetzmäßigkeiten, die an makroskopischen Gebilden — den Schäumen — erkannt wurden, zu erklären versucht;

die andere, der molekulartheoretischen Betrachtungsweise analoge, die die Eigenschaften gröberer Gebilde aus denjenigen der zunächst hypothetischen strukturellen Elemente und ihren Beziehungen zueinander ableitet.

¹ *O. Bütschli*: Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten. Heidelberg 1900, S. 305.

² In seinen Ausführungen von 1901 (Archiv f. Entwicklungsmechanik d. Organismen 11, 568) nähert sich *Bütschli* in dem Satze: „alles Tatsachen, welche die . . . Präexistenz eines festen Gerüsts in der Gelatinegallerte, sei dies nun schwammig oder wabig, wohl unabweislich machen“ übrigens sehr der *Nägeli*schen Micellartheorie.

³ *H. Ambrohn*: Ber. d. Bot. Ges. VI, 229 (1888); VII, 103–114 (1889). Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig 48, Math.-phys. Kl., S. 613–628 (1896); 50, 1–31 (1898).

Und gradeso wie manche Forscher die Molekulartheorie bekämpften, ehe ein einwandfreier Beweis für die Existenz der Moleküle erbracht wurde, konnten die Gegner der Micellartheorie mit Recht auf den hypothetischen Charakter der Grundannahmen dieser Theorie verweisen.

Die ganze Angelegenheit ist auf Grund der modernen Entwicklung der Kolloidchemie und Ultramikroskopie in ein neues Stadium getreten; der Nachweis von Ultramikronen in Kolloidlösungen, die Möglichkeit, ihre Größe zu ermitteln und bis ins amikroskopische Gebiet hinein zu verfolgen, hat die Zweifel an der realen Existenz der von *Nägeli* supponierten ultramikroskopischen Teilchen¹ wohl endgültig beseitigt.

Einfluß der
Kolloidchemie,

Für das Problem der Entstehung von Gallerten tritt nunmehr die Frage in den Vordergrund: Welches ist das Schicksal der Ultramikronen bei der Gallertbildung? Auf diese Frage werden wir weiter unten kurz zurückkommen.

Neben dem direkten Nachweis der von *Nägeli* vorausgesagten Ultramikronen in vielen Kolloidlösungen hat die Ultramikroskopie noch einen Einblick in Gallertstrukturen gegeben, die bisher der Beobachtung unzugänglich waren.

der Ultra-
mikroskopie.

Es zeigte sich, daß auf diesem Gebiete eine größere Mannigfaltigkeit existiert, als man vorher angenommen hatte.

Wir wollen zunächst die mikroskopischen, dann die ultramikroskopischen Strukturen in Betracht ziehen. — *Bütschli* ist bei seinen mikroskopischen Untersuchungen mit größter Gründlichkeit vorgegangen; er studierte zunächst an Ölschäumen die Bedingungen, unter denen die Öltröpfchen sichtbar werden, und ging allmählich zu feineren Zerteilungen über. Dichte Emulsionen von Öltröpfchen in Gelatine ordnen sich zu wabenähnlichen Schaumgebilden an, die der mikroskopischen Untersuchung gut zugänglich sind. Bei hoher Einstellung erscheint das optisch dichtere Medium weiß auf dunklem Grunde (Tafel IV, Fig. 1a), bei tiefer dunkel auf hellem Grunde (Tafel IV, Fig. 1b). Bei zu hoher Einstellung entstehen Zerstreuungskreise, die sich schneiden (falsche Netzbilder), bei eben richtiger Einstellung werden die Öltröpfchen unsichtbar. — Bei Gallertstrukturen zieht *Bütschli* die tiefe Einstellung der hohen vor.

Bütschli
mikroskopische
Unter-
suchungen.

Es zeigte sich, daß wässrige Gallerten von Gelatine, Gummi, Dextrin usw. im Mikroskop keine sichtbaren Strukturen zeigen; zu ihrer Sichtbarmachung zieht *Bütschli* in solchen Fällen verschiedene Mittel heran. So wird Gelatinegallerte mit Alkohol oder Chromsäurelösung gehärtet, wobei sie sich trübt und der mikroskopischen Untersuchung zugänglich wird.

Der Annahme *Bütschli*s, daß dabei die primären Strukturen unverändert bleiben, hat schon *Wolfgang Pauli*² ernste Bedenken entgegengehalten, die in der ultramikroskopischen Untersuchung der unveränderten Gallerten eine weitere Stütze erhielten.

¹ Der Nachweis der krystallinen Natur ultramikroskopischer Teilchen ist schon in vielen Fällen gelungen.

² *W. Pauli*: Der kolloidale Zustand und die Vorgänge in der lebendigen Substanz. Braunschweig 1902.

Bütschli findet neben „globulitischen“ und Netzstrukturen, die zuweilen auftreten, fast überall Wabenstrukturen (vgl. Tafel IV, Fig. 2) und sieht in seinen Befunden eine Bestätigung der Annahme, daß die Gallertbildung auf Entmischung zweier Flüssigkeiten beruhe¹.

Tröpfchen-
bildung nach
Hardy.

Sehr deutliche Tröpfchenbildung hat *Hardy*² beim Erstarren ternärer Systeme gefunden. Läßt man ein Gemisch von Wasser, Alkohol und wenig Gelatine erkalten, so bilden sich mikroskopische Tröpfchen aus, die um so größer werden, je langsamer die Abkühlung geleitet wird. Die Tröpfchen erstarren allmählich und hängen sich aneinander, so daß man schließlich lose Gallerten erhält.

Aus konzentrierteren ternären Gelatinelösungen bilden sich gleichfalls Tröpfchen aus, die aber gelatinearm sind und nicht erstarren, während die gelatinereichere erstarrende Phase sie umschließt. Man kann Tröpfchen bis zu 10 μ Durchmesser erhalten.

Wie *Bachmann*³ gezeigt hat, entspricht dieser Vorgang nicht dem Erstarren rein wässriger Gelatinelösungen, der nur im Ultramikroskop beobachtet werden kann, und bei dem unvergleichlich feinere Diskontinuitäten ausgebildet werden als die von *Hardy* beobachteten mikroskopischen.

Ultramikrosko-
pie der Gallert-
bildung.

Verfolgt man den Erstarrungsvorgang wässriger $\frac{1}{2}$ - bis 1 proz. Gelatinelösungen im Ultramikroskop, so kann man bei geeigneter Temperatur das Auftreten unzähliger Ultramikronen beobachten, durch deren Heranwachsen bzw. Aneinanderlagern allmählich Flocken gebildet werden, die aus mikroskopischen und submikroskopischen Teilchen bestehen. Diese Teilchen sind zunächst nicht in Ruhe, sondern in oszillatorischer Bewegung, die allerdings nicht so lebhaft ist wie im Hydrosol. Allmählich hört die Bewegung auf, und die Flocke verfestigt sich. Diese Zusammenlagerung der Ultramikronen führt zur Bildung einer „körnigen“ Struktur (Tafel IV, Fig. 5). In konzentrierteren Lösungen ist infolge immer dichter Lagerung die Differenzierung immer schwieriger. Immerhin weist die lineare Polarisation des *Faraday-Tyndall*-schen Lichtkegels auf das Vorhandensein der äußerst feinen Heterogenität.

Ähnliche ultramikroskopische Bilder wie bei Gelatine erhält man auch bei Untersuchung von Stärke, Kieselsäure- und von alkoholischen Natriumpalmitatgallerten.

Strukturen
krystalliner
Gele.

Gänzlich abweichend davon sind aber die Strukturen von wässrigen Seifengelen. Sie haben meist ausgesprochen krystallinischen Charakter und bestehen aus einem Fadengewirre, dessen Entstehung deutlich verfolgt werden kann, oder aus Krystallnadeln in radialer Anordnung. Mannigfache andere krystalline Bildungen sind von *Bachmann*⁴ beobachtet worden (III. Aufl., Kap. 102).

¹ Fig. 2 ist aus *Bütschli*s Atlas (Untersuchungen über Strukturen, Leipzig 1898) entnommen; Fig. 3 u. 4 stellen nach *Bütschli*s Verfahren gewonnene Gelatinestrukturen dar. (Aufnahme von *Bachmann*.)

² *W. B. Hardy*: Zeitschr. f. phys. Chemie **33**, 326—343 (1900).

³ *W. Bachmann*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **73**, 125—172 (1912).

⁴ *R. Zsigmondy* und *W. Bachmann*: Koll.-Zeitschr. **11**, 145—157 (1912).

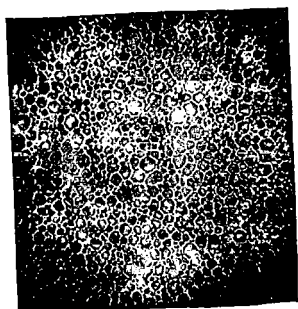


Fig. 1 a.

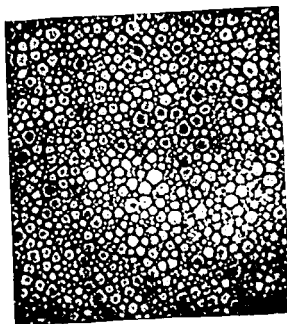


Fig. 1 b.

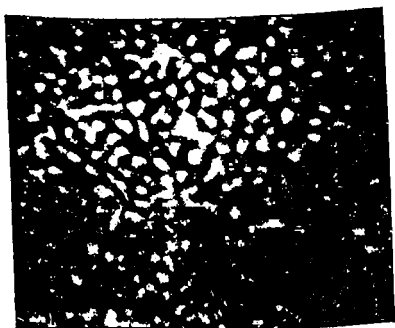


Fig. 2.

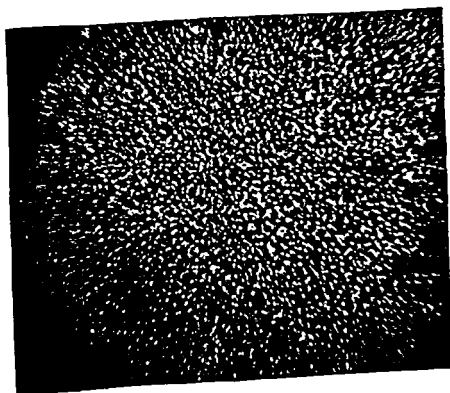


Fig. 3.

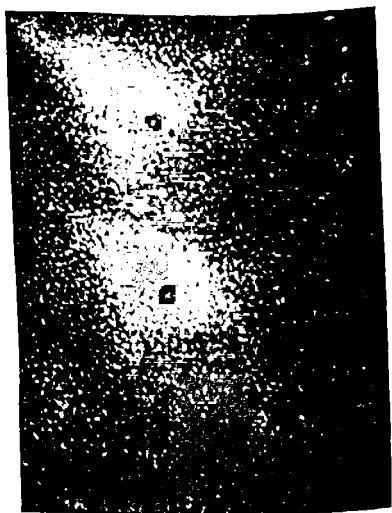


Fig. 4.

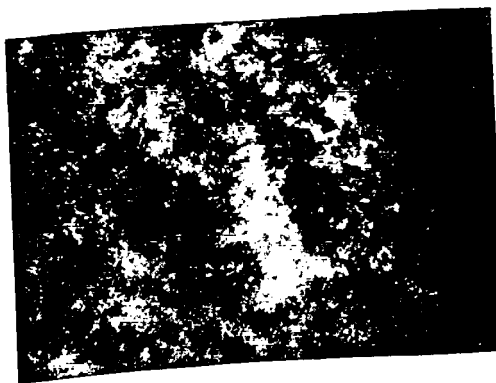


Fig. 5.

Auch die von *Flade*¹ beschriebenen Gallerten aus malonsaurem Barium bestehen aus mikroskopischen bzw. submikroskopischen verfilzten Nadeln², ebenso die Gallerte von V_2O_5 ³.

Eine Struktur, die den in wässrigen Seifengelen aufgefundenen ähnlich erscheint, fand *A. Thiessen* in Gemeinschaft mit *Baurmann*⁴ im Glaskörper des Auges. Die weitere Untersuchung dieses Geles ergab, daß die Festigkeit der Gallerte bei nur etwa 1 Promille gelbildender Substanz ausschließlich dem internen Fadengerüst zuzuschreiben ist. Wurde dieses durch Alterung oder mechanische Einwirkung, z. B. starkes Schütteln, zerstört, so ging dem Abbau des Gerüsts vollkommen parallel die Abnahme der Festigkeit des Geles, bis mit dem völligen Zerfall des Fädenwerkes in Einzelteilchen die ursprüngliche Gallerte verflüssigt war.

Vor einigen Jahren hat *H. Stübel*⁵ durch ultramikroskopische Untersuchung gezeigt, daß auch die Blutgerinnung auf einem Krystallisationsprozeß beruht.

Wieder anderen Charakter besitzen die „Gallerten“, die man erhält durch Vermischen hochkonzentrierter Salzlösungen, welche unter Bildung eines schwerlöslichen Reaktionsproduktes (z. B. Bariumsulfat) aufeinander reagieren und die von *v. Weimarn*⁶ näher studiert worden sind.

Es bilden sich Zellen aus Niederschlagsmembranen aus, die zunächst undifferenzierbar, nach längerer oder kürzerer Frist in Partikelchen zerfallen, deren krystallinische Natur er nachweisen konnte. Derartige Systeme, die man vielleicht zweckmäßig „Niederschlagsgallerten“ nennen könnte, unterscheiden sich übrigens von gewöhnlichen Gallerten u. a. dadurch, daß sie statt wässriger Flüssigkeit konzentrierte Salzlösungen enthalten.

Die angeführten Tatsachen beweisen, welch große Mannigfaltigkeit auf diesem Gebiete anzutreffen ist.

Bei Seifen und Bariummalonatstrukturen ebenso bei Vanadinpentoxyd beruht die Gelbildung⁷ zweifellos auf einem Krystallisationsvorgang; ein solcher liegt nach *v. Weimarn* auch der Bildung von Niederschlagsgallerten zugrunde; verallgemeinernd nimmt der genannte Autor das gleiche für sämtliche anderen Gallerten an.

Hardys Beobachtungen beweisen unzweideutig, daß der eigentlichen Gallertbildung zuweilen auch ein Entmischungsvorgang unter Bildung zweier Flüssigkeiten vorangeht.

¹ *Fr. Flade*: Zeitschr. f. anorg. Chemie 82, 173—191 (1913).

² *Flade* (Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung d. ges. Naturwiss. zu Marburg 1914, Nr. 3) nimmt Ähnliches auch bezüglich gewisser Kieselsäuregele an, die er bei Zusatz geringer Mengen Ammoniumfluorid zum Zwecke einer Vergrößerung der Strukturelemente hatte entstehen lassen. Durch Quetschung zerliefen diese Gallerten in Fasern, die im Dunkelfeld sichtbar waren. Es ist möglich, daß derartige vorbehandelte Gallerten tatsächlich faserige Strukturelemente aufweisen.

³ Vgl. *Ostermann*: Vanadinpentoxyd.

⁴ *Baurmann* und *Thiessen*: Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathem.-phys. Klasse 1922.

⁵ Archiv f. d. ges. Physiol. 156, 361—400 (1914).

⁶ *P. P. v. Weimarn*: Koll.-Zeitschr. 2, 3 usw.

⁷ *Mc. Bain* u. *Laing* wollen den Ausdruck „Gel“ für fädige Seifengallerten nicht anwenden. Verf. hat keinen Grund, längst bekannte Bezeichnungen abzuändern.

Es ist dabei zu beachten, daß es sich in diesem Falle um Entmischung ternärer Flüssigkeitsgemische handelt, daß die eine der zunächst entstehenden Flüssigkeiten nachträglich erstarrt, und daß mit dieser Erstarrung erst die Gallertbildung vollendet ist. Die Erstarrung geht einher mit der Ausbildung einer neuen, äußerst feinen Heterogenität, die der Mikroskopie nicht mehr zugänglich ist.

Wabenstruk-
turen durch
dynamische
Vorgänge.

Dieses Beispiel zeigt deutlich, wie die Entstehungsbedingungen der Gele mikroskopische Strukturen herbeiführen können, die keineswegs als die letzten, wesentlichen der Gallerten anzusehen sind. Häufig genug werden wabenähnliche Strukturen auch hervorgerufen durch dynamische Vorgänge an der Oberfläche, und Verfasser hatte öfter Gelegenheit, solche sogar makroskopische „Waben“ vorübergehend in einer Tasse heißen Kakaos zu beobachten oder auch an ölhaltigen Kollodiummembranen, bei welchen die „Waben“ leicht mit der Lupe zu sehen waren. Derartige durch sekundäre Vorgänge herbeigeführte gröbere Heterogenitäten haben natürlich nichts mit dem wesentlichen Bau der Gallerten zu tun. Makroskopische Waben trifft man auch häufig bei Membranfiltern und Ultrafeinfiltern an, und es ist interessant, daß die Wabenwände zuweilen die feineren Kanälchen des Filters enthalten, zuweilen auch die gröberen (vgl. Kap. 24).

Wieviel feiner die wesentlichen Diskontinuitäten vieler typischer Hydrogallerten, z. B. die der Kieselsäure oder Gelatine, sind, lehren die ultramikroskopischen Beobachtungen, bei welchen Tröpfchenbildung nicht zu beobachten ist, und ferner in überzeugender Weise die nähere Untersuchung des trockenen Kieselsäuregels, dessen wesentliche Diskontinuitäten weit unter der Grenze der mit dem Mikroskop oder Ultramikroskop zu beobachtenden liegen.

Gel der
Kieselsäure.

Läßt man die gallertige Kieselsäure über Schwefelsäure vollkommen eintrocknen, so hinterbleibt ein klarer, durchsichtiger, fast wasserfreier Körper, der von winzigen untereinander zusammenhängenden Hohlräumen von solcher Feinheit durchsetzt ist, daß die optische Homogenität des Gels durch die vorhandenen Diskontinuitäten nicht gestört wird, obgleich das Volumen der Hohlräume 30 bis 60% des Gesamtvolumens ausmacht. Die Größe dieser Capillaren ist verschieden je nach der Bereitungsart des Gels. Sie sind meist so fein, daß Flüssigkeiten in ihnen eine Dampfdruckerniedrigung erleiden, ähnlich wie wenn sie chemisch gebunden oder in einem nichtflüchtigen Medium gelöst wären. Die Dampfdruckerniedrigung läßt Rückschlüsse auf die Größe der vorhandenen Hohlräume zu (siehe III. u. IV. Aufl., Kap. 62), und die auf Grund der Capillaritätsgesetze ermittelten Capillardurchmesser von etwa 5 bis 10 $\mu\mu$ stehen in guter Übereinstimmung mit anderen Eigenschaften des Kieselsäuregels.

Aber nicht alle Gallerten haben die Eigenschaft, poröse Trockenrückstände zu hinterlassen: die wässrige Gelatinegallerte z. B. verschließt ihre Poren vollständig beim Eintrocknen, und auf sie kann die hier besprochene Betrachtungsweise nicht angewendet werden. Um Aufschluß über die der Ultramikroskopie nicht mehr zugänglichen Diskontinuitäten derartiger Gebilde zu erhalten, wird man nach neuen Methoden suchen müssen.

Vielfach bewahren die Protone trotz mehrfacher Zustandsänderungen, denen sie unterworfen sind, durchaus ihre Individualität. Auch in solchen Fällen kann die Gelbildung nicht auf Krystallisation zurückzuführen sein, weil die Ultramikronen bei einer solchen ja ihre Individualität einbüßen und sich vergrößern würden. Beispiele dieser Art lassen sich viele anführen, so geschütztes kolloides Gold und andere Metallkolloide, deren Teilchen nach erfolgter Gallertbildung und nachträglicher Auflösung der Gallerte zu einem Hydrosol ultramikroskopisch wieder nachgewiesen werden können; ebenso der *Cassiussche* Purpur, der nachweislich bei der Peptisation mit wenig Alkali zunächst in gold- und SnO_2 -haltige Polyone zerfällt. Dann die mannigfaltigen kolloiden Zinnsäuren, deren Verschiedenheit nach *W. Mecklenburg* auf unterschiedliche Größe ihrer Primärteilchen zurückzuführen ist. In allen derartigen Fällen wird man die Gelbildung nicht auf Krystallisationsvorgänge, sondern auf Zusammentritt von Ultramikronen zurückführen oder, um im Bilde *Nägels* zu bleiben, auf Zusammentritt von Micellen zu Micellverbänden, die ihrerseits wieder in typischen Gallerten Waben, netzartige Gerüstwerke u. dgl. bilden können oder den Raum in amikroskopischer Feinheit erfüllen.

Die Individualität der Primärteilchen bleibt erhalten.

Diese Vorstellung steht auch in vorzüglicher Übereinstimmung mit der außerordentlichen Feinheit der räumlichen Diskontinuitäten vieler Gele, kann zur Erklärung zahlreicher anderer Eigenschaften herangezogen werden und bietet eine gute Grundlage für eine rationelle Theorie der Peptisation und Koagulation.

24. Membranstrukturen.

Membranen sind flächenhaft ausgebreitete Gele von besonderer Festigkeit und Elastizität.

Pflanzliche und tierische Membranen sind in der Regel sehr kompliziert zusammengesetzt und bestehen wahrscheinlich aus chemisch verschiedenartigen Strukturelementen, denen besondere physiologische Wirkungen zukommen.

Einfacher liegen die Verhältnisse bei den künstlichen Membranen, die als Filter Verwendung finden; von diesen sind näher bekannt die Membranen aus Nitrocellulose, die vielfach als Ultrafilter und Membranfilter Anwendung finden und über deren Struktur man schon Bestimmteres aussagen kann; allerdings beziehen diese Aussagen sich nicht auf die Gestalt der Strukturelemente, die sehr mannigfaltig sein kann, sondern auf die Größenverhältnisse der in den Filtern enthaltenen Hohlräume und die Art der Raumerfüllung.

Hier sind die den Übergang zwischen Tonfiltern und Ultrafiltern bildenden Membranfilter abgestufter Porengröße (Kap. 11) besonders lehrreich, weil deren Struktur bereits der mikroskopischen Untersuchung in günstigen Fällen¹ zugänglich ist.

Aus beistehenden Fig. 1 bis 4, Tafel V sind die mikroskopischen Strukturverhältnisse bei Berkefeld-, Maassen- und Membranfiltern recht gut zu entnehmen, wobei allerdings zu beachten ist, daß nur die gröberen Dis-

¹ d. h. bei gröberen Filtern.

kontinuitäten der Membranfilter über der Auflösungsgrenze der Mikroskope liegen und der Beobachtung zugänglich sind.

Man kann sich die grobporigen Membranfilter als schwammähnliche Gebilde oder als ein aus Nitrocellulose bestehendes Raumnetz mit größeren und kleineren Maschen und Knoten mit Hohlräumen vorstellen, deren kleinere der Mikroskopie und Ultramikroskopie nicht mehr zugänglich sind. Die Dicke eines solchen Filters übertrifft den Durchmesser der Kanälchen um das 100- bis 1000fache, also etwa ebensosehr wie der Durchmesser des Filters seine Dicke.

Daraus ist schon zu entnehmen, daß ein submikroskopisches Teilchen, welches durch ein grobporiges Membranfilter hindurchtritt, einen Zickzackweg zurücklegen muß, der vieltausendmal größer ist als sein eigener Durchmesser.

Ein solches Teilchen hat also vielfach Gelegenheit, durch Adhäsion oder Adsorption an den Wänden festgehalten zu werden. Ähnliches gilt übrigens von allen Filtern. Als Sieb wird ein Filter also (und das gilt ganz allgemein) nur gegenüber solchen Teilchen wirken, die größer sind als die größten Poren des Filters an seiner Oberfläche; und die Kunst der Herstellung von Filtern besteht darin, die Poren den jeweiligen Bedürfnissen anzupassen, so daß ihre Oberflächen wirklich als Siebe wirken, aber die Filtrationsgeschwindigkeit nicht zu sehr herabsetzen.

Gute Membranfilter haben über die ganze Fläche eine recht gleichmäßige Struktur. Häufig tritt bei ihnen aber eine grobe, bereits mit freiem Auge sichtbare Wabenstruktur auf, die die Brauchbarkeit der Filter für die meisten Zwecke nicht beeinflußt, aber wissenschaftlich sehr interessant ist, da sie ein Streiflicht wirft auf die mikroskopischen Waben, auf deren Vorhandensein *Bütschli* großes Gewicht gelegt hat. Die Waben der Filter beruhen auf einer ungleichmäßigen Anordnung der Ultramikronen, durch deren festen Zusammentritt das Filter entstanden ist. Häufig sind sie in den Wabenwänden dichter gelagert, dann sind die Wabenwände feiner strukturiert als der Wabeninhalt, kenntlich bei der Filtration von Hydrosolen mittlerer Feinheit, deren Teilchen in die gröbere Wabenmitte, nicht aber in die Wände eindringen. Daß aber auch die Wände filtrieren, erkennt man in ihrem Verhalten gegenüber feineren Teilchen, die in sie eindringen¹.

Man darf also die Wabenwände nicht als massiv erfüllt ansehen, und das gleiche gilt für das Wabeninnere bezüglich des Falles der Fußnote. Solche Wabenstrukturen, wenn auch viel feinere, sind mikroskopisch bei Gelen und feinen Häutchen sehr häufig anzutreffen, man darf sie aber nicht als die letzten Strukturelemente der Gele ansehen, denn im ultramikroskopischen Gebiet ist noch Raum genug für Heterogenitäten verschiedener aber kleinerer Größenordnung, und solche feinere Diskontinuitäten sind auch in den mikroskopischen Waben in vielen Fällen anzunehmen. Auch *Bütschli* hat in späteren Arbeiten das Vorhandensein feiner ultramikroskopischer Strukturen in Gallerten zugegeben.

¹ Oft enthalten auch die Wabenzentren die feinere Struktur und die Wände die gröbere, dann gilt das, was oben für die Wabenwände gesagt ist, für die Wabenzentren.



Fig. 1. Kleines Berkefeldfilter.

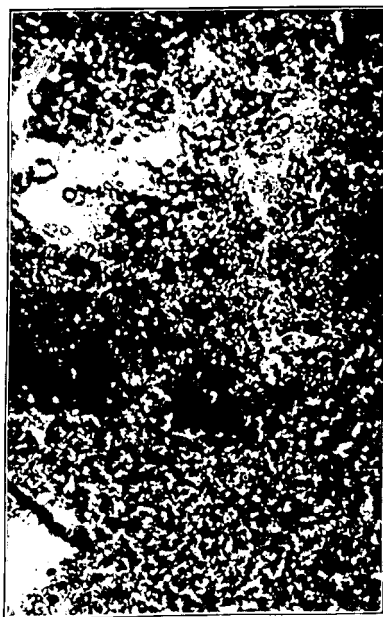


Fig. 2. Maassenfilter.

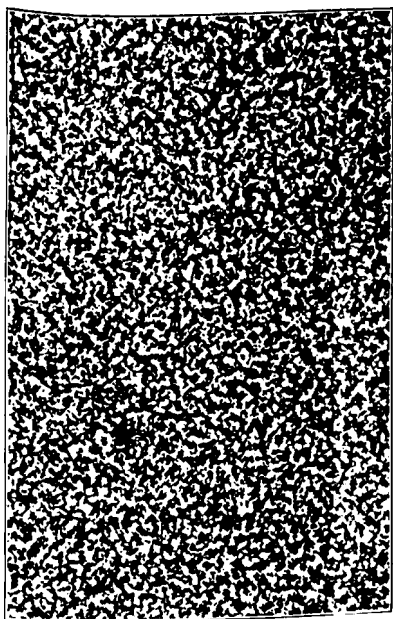


Fig. 3. Membranfilter
(20 Sekunden-Filter).

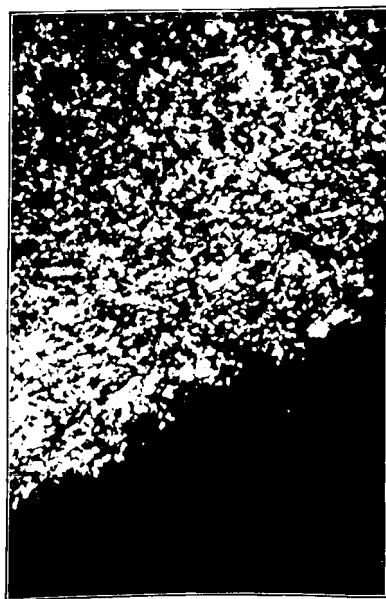


Fig. 4. Größere Membranfilter
(Querschnitt im Dunkelfeld).
Randpartie.

Mikrophotogramme von Dr. W. Bachmann, Dünnschnitte alle in tausendfacher Vergrößerung.

Leipzig, Verlag von Otto Spamer.

Wir haben also neben der allgemeinen Heterogenität noch eine zweite gröbere, eine mikroskopische oder auch makroskopische Diskontinuität zu beachten, die in Gelen und Membranen sehr häufig auftritt.

Größenbestimmung. Um die Größe der Kanäle in den Filtern annähernd zu ermitteln, gibt es mehrere Wege:

1. Filtration von Hydrosolen bestimmter Teilchengröße.

2. Bestimmung der Filtrationsgeschwindigkeit nach einer Formel, die *Bechhold*¹ zuerst angewandt hat.

3. Prüfung der nassen Filter mit komprimierter Luft.

Der erste Weg erlaubt die mittlere Porengröße annähernd zu bestimmen; man filtriert z. B. feine Suspensionen oder Goldhydrosole verschiedener Teilchengröße durch ein Filter und sieht nach, welche Teilchen von dem Filter vollkommen abwischar zurückgehalten werden. Dies gibt eine obere Grenze für den Porendurchmesser. Die untere Grenze erfährt man durch Ermittlung der Größe der Teilchen, welche vollständig durch das Filter filtrieren, ohne zurückgehalten zu werden².

Die zweite Methode läßt eine Schätzung der mittleren Porengröße durch Anwendung der folgenden Formel zu:

$$D = \frac{Q(R+1)L}{KSF R}$$

hierin bedeuten:

L die Länge der Capillaren, d. h. die Dicke des nassen Filters (die Formel ist unter Voraussetzung zylindrischer Capillaren abgeleitet, die das Filter vertikal durchsetzen),

D die Schnittfläche (den Querschnitt) der Capillaren,

Q die Durchflußmenge bei bekannter Oberfläche *F* pro cm² in 1 Min.,

S den konstanten Druck,

R das Verhältnis der leeren zu den vollen Räumen,

K ist eine Konstante, abhängig von der Temperatur und Art der Flüssigkeit.

Die Formel ist auf Grund bestimmter Voraussetzungen abgeleitet, die wohl meist nicht zutreffen³.

¹ *Bechhold*: Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 328 bis 342 (1908).

² Man muß bei diesen Versuchen die Adsorption möglichst zurückdrängen, verwendet also z. B. Goldlösungen, die schwach alkalisch wie Au₃, mit Gummiarabicum (der zehnfachen Menge, die zur Schutzwirkung gegen NaCl erforderlich ist) stabilisiert sind. Größere Zerteilungen sind besser mit Hydroxylamin herzustellen.

³ Vgl. obige Ausführungen. Verfasser verweist ferner auf die Tabelle S. 341 der *Bechholdschen* Arbeit. Die nach Verfahren 2) berechneten Werte der Durchmesser der Ultrafiltercapillaren sind viel größer als die wahrscheinlichen Durchmesser der Teilchen, welche das Filter passieren. Eine recht gute Übereinstimmung zwischen Methode 1 und 2 erhielt Verfasser bei einem schnell filtrierenden (8 Sekunden-) Membranfilter. Die Größe *R* wurde hier direkt bestimmt durch Ermittlung des vom trockenen Filter imbibierten Wassers und des Volumens der Filtersubstanz. *R* ergab sich zu 2,34; der berechnete Porendurchmesser zu 0,23 μ. Derartige Membranfilter halten Graphitteilchen von 0,3 bis 0,5 μ zurück, lassen jedoch Goldteilchen von weniger als 0,08 μ Durchmesser passieren und färben sich dabei etwas an, was auf Ungleichheiten der Filterporen schließen läßt. Immerhin ist die berechnete mittlere Porengröße von derselben Größenordnung wie die

Der dritte gleichfalls von *Bechhold* zuerst beschrittene Weg besteht in der Prüfung der Filter mit komprimierter Luft und erfolgt in der Weise, daß man die nassen Filter in einen geeigneten Apparat spannt, in den solange Luft gepreßt wird, bis diese durch das Filter perlt¹. Die Methode gibt kein Maß für die Durchschnittsporengröße eines Filters, sondern nur für die größten Poren eines Filters, für Ungleichmäßigkeiten, Löcher usw.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel²:

$$d = \frac{4\beta}{p \cdot 1,033 \cdot 10^4}$$

hierin bedeuten:

d den Porendurchmesser in Millimetern,

β die Capillarkonstante, welche bei 18° für Wasser etwa 7,7 ist,

p den Luftdruck in Atmosphären.

Die im folgenden gegebene Tabelle veranschaulicht die verschiedenen Drucken entsprechende maximale Porenweite von Filtern bei Durchfeuchtung mit Wasser von ca. 18°:

Tab. 2.

1	Atm.	2,98	μ	2,5	Atm.	1,2	μ
1,2	„	2,5	„	3,0	„	1,0	„
1,5	„	2,0	„	4,0	„	0,75	„
2,0	„	1,5	„	5,0	„	0,6	„

Meyeringh sagt hierzu ganz richtig: „Die Filterprüfung mit Druckluft gestattet nur die allergrößten Poren eines Filters zu erkennen. Die Durchschnittsporengröße hingegen wird auf diesem Wege nicht erhalten. Auf viele Millionen feiner Poren kommen nur wenige größere selbst dann, wenn zahlreiche Luftbläschen vom Filter aufsteigen. Die gröberen Poren sind gewissermaßen als Fehler in einem viel feinporigeren Filtermaterial anzusehen.“ Diese Methode hat größte Bedeutung für Prüfung der Filter auf Bakteriendichtigkeit. *Meyeringh* hat z. B. gezeigt, daß Filter, die mit 4 Atmosphären Druckluft geprüft waren, und dabei keine Luft passieren ließen, auch für Bakterien dicht sind und von ihnen nicht durchwachsen werden.

Feinporige Ultrafilter.

Über die Strukturen der feineren Membranfilter und der als Ultrafilter meist benützten Kollodiumhäutchen sind spezielle Untersuchungen kaum durchgeführt worden; wir können aber annehmen, daß ihre Strukturen ähnlich geartet sind wie die der gröberen Membranfilter, nur daß sie alle

nach den Filtrationsversuchen ermittelte. Bei sehr feinporigen Filtern treten jedoch Einflüsse hinzu, welche die Ermittlung der Porengröße sehr erschweren.

¹ *Bechhold*: l. c.; *Meyeringh*: Über Bakterienfiltration mit *Zsigmondy-Bachmann*-Filtern (Membranfiltern). Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankheiten 97, Heft 1/2 (1922); *Mc Bain*: Trans. of Chem. Soc. 121, 2325 (1922).

² In *Bechhold's* Formel (l. c. S. 330) steht im Nenner irrtümlich 10^6 , die danach berechneten Werte sind also mit 10 zu multiplizieren.

im submikroskopischen oder amikroskopischen Gebiet liegen. Auch hier wird die Undurchlässigkeit für Ultramikronen meist auf Siebwirkung zurückzuführen sein, während Kristalloidmoleküle und sehr feine Amikronen das Filter durchdringen. Wenn die Poren und Kanäle der Filter aber sehr fein werden, wie bei Ultrafeinfiltern und semipermeablen Membranen, tritt zu der reinen Siebwirkung noch eine zweite, die Trennung von Medium und „dispenser Phase“ begünstigende Wirkung hinzu, eine Wirkung, die in ihren Einzelheiten noch nicht völlig erkannt ist, über die man aber schon Bestimmteres aussagen kann.

Es zeigt sich nämlich, daß gewisse sehr feine Ultrafilter zwar vollständig undurchlässig sind für die Moleküle oder Mizellen gewisser Farbstofflösungen, solange sie verdünnt sind, daß aber dieselben Filter die gleichen Farbstoffe in konzentrierter Lösung durchlassen.

Damit ist der Beweis erbracht, daß zwar die Kanäle zwischen dem Gerüstwerk der Filter groß genug sind, die betreffenden Mizellen durchzulassen, daß aber Ursachen vorhanden sind, die dem Eindringen derselben im Falle der verdünnten Lösung entgegenwirken. Diese Erscheinungen stehen im Zusammenhang mit der Semipermeabilität, die schon frühzeitig die Aufmerksamkeit verschiedener Forscher auf sich gelenkt hat und eine kurze Besprechung dieses Gebietes rechtfertigt.

25. Semipermeable Membranen und Semipermeabilität.

Eine besondere Beachtung haben seit ihrer Entdeckung die semipermeablen Niederschlagsmembranen gefunden, insbesondere die von *Moritz Traube* entdeckte Ferrocyanokupfermembran, mit der *Pfeffer* seine grundlegenden Untersuchungen über osmotischen Druck angestellt hat.

Derartige Membranen sind, wie schon *Pfeffer* erkannt hat, Hydrogele, deren Struktur zweifellos einen Einfluß auf die Halbdurchlässigkeit besitzt, und daher bei theoretischen Erwägungen berücksichtigt werden sollte. — In manchen Fällen genügt die vereinfachende Annahme, daß die Halbdurchlässigkeit einer Membran auf der Löslichkeit eines Gases oder einer Flüssigkeit in der homogen gedachten feuchten Membran oder in der deren Poren erfüllenden Flüssigkeit beruhe¹.

In anderen Fällen wird man bei dieser Annahme auf Schwierigkeiten stoßen. Molekülsiebe.

Schon *M. Traube*² betrachtete die semipermeablen Membranen als Molekülsiebe; diese Vorstellung erwies sich später als nicht ausreichend, da Membranen verschiedener Art sich nicht in einer Reihenfolge bezüglich ihrer Durchlässigkeit ordnen lassen, wenn man ihr Verhalten gegen verschiedene Molekülararten prüft³. Das Molekulargewicht der gelösten Stoffe und die daraus berechneten Molekülgrößen sind zudem vielfach nicht bestimmend für die Undurchlässigkeit.

¹ *G. Tammann*: Wiedem. Annalen **34**, 299 (1888); Zeitschr. f. phys. Chemie **9**, 97 (1892) und **10**, 255 bis 264 (1892); *Nernst*: Zeitschr. f. phys. Chemie **6**, 37 (1890).

² *M. Traube*: Arch. f. Anat. u. Physiol. 1867, 87.

³ *G. Tammann*: Zeitschr. f. phys. Chemie **10**, 255 (1892); *Walden*: ibid. **10**, 699 (1892).

Es müssen vielmehr spezifische Einflüsse bei der Diffusion von Molekülen der Kristalloide (und auch von Kolloidmolekülen) maßgebend sein. Als solche zog man zunächst die Löslichkeit der diffundierenden Stoffe in der Membran in Betracht. Eine darauf gegründete Theorie der Semipermeabilität ist aber nicht ausreichend, wie weiter unten gezeigt werden soll, sie läßt vor allem den Gelcharakter der Niederschlagsmembranen unbeachtet, der von *Tinker* neuerdings zweifellos dargetan wurde.

Auf der Annahme auswählender Löslichkeit beruht auch die bekannte *Lipoidtheorie*. *Lipoidtheorie Overtons*, die sich aber nicht als haltbar erwiesen hat. Die erste, diese Verhältnisse und den Gelcharakter der Niederschlagsmembranen berücksichtigende Theorie wurde von *Pfeffer* aufgestellt, deren Bedeutung neuerdings von *R. Collander*¹ mit folgenden Worten hervorgehoben wird:

„Die Permeabilitätstheorie *Traubes* wurde von *Pfeffer* in seinen „Osmotischen Untersuchungen“ aus dem Jahre 1877 mit wahrhaft bewunderungswürdigen Scharfsinn weiter entwickelt. *Pfeffer* stellte sich die Niederschlagsmembranen aus Molekülverbindungen oder Kolloidteilchen (die er „Tagmen“ nennt) zusammengesetzt vor. Wenn gelöste Stoffe durch die Niederschlagsmembran diosmieren, kann dies auf zwei verschiedenen Wegen geschehen: 1. durch die Kolloidteilchen selbst, indem der Stoff in die Konstitution derselben eintritt, und 2. durch die zwischen den Kolloidteilchen bleibenden Räume. Diesen zweiten Weg müssen alle diejenigen Stoffe einschlagen, die gegen den Niederschlag selbst ganz indifferent sind und deshalb nicht in die Kolloidteilchen aufgenommen werden. Die Unfähigkeit mancher sonst leicht diosmierenden Stoffe, Niederschlagsmembranen zu durchwandern, kann über die geringe Weite der wassererfüllten Interstitien keinen Zweifel lassen. *Pfeffer* betont aber — und dies bedeutet vielleicht den größten Fortschritt gegenüber den Anschauungen *Traubes* —, daß die Porenweite, die in derselben Membran verschiedenen Stoffen zur Verfügung steht, keine konstante Größe zu sein braucht, sondern vielmehr von Stoff zu Stoff verschieden sein kann. Dies rührt davon her, daß ein gewisser Teil der interstitiellen Flüssigkeit unter dem Einfluß der von den Kolloidteilchen ausgehenden Molekularkräfte steht. Je nachdem, ob der gelöste Stoff oder das Wasser stärker angezogen wird, wird die Lösung innerhalb des Bereichs dieser Grenzflächenkräfte eine größere oder geringere Konzentration an dem gelösten Stoff enthalten als die freie Außenlösung. Oder in der heutigen Terminologie ausgedrückt: der gelöste Stoff kann von der Porenwandung entweder positiv oder negativ adsorbiert werden. In einem Grenzfall wird die Adsorptionsschicht sogar frei von dem gelösten Stoff sein. Dann steht aber dem betreffenden Stoff offenbar nur derjenige Teil der Membraninterstitien zur Verfügung, der außerhalb des Bereichs der Grenzflächenkräfte liegt, während allen denjenigen Stoffen, die nicht negativ adsorbiert werden, die ganzen Interstitien zur Verfügung stehen. Die Differenz zwischen dem wirklichen Durchmesser der Poren und dem Durchmesser desjenigen Teils, der negativ adsorbierten Stoffen zur Verfügung steht, kann offenbar höch-

¹ Kolloidchem. Beihefte 19, 76 (1924).

stens dem doppelten Wirkungsradius der Grenzflächenkräfte gleichkommen. Mit Rücksicht auf die Dimensionen der permeierenden Moleküle und der Membraninterstitien ist dies aber durchaus keine verschwindende Größe. Ist es doch denkbar, daß sogar die ganze in der Membran enthaltene Flüssigkeit von den Adsorptionskräften beeinflußt wird.

Pfeffers hier referierte scharfsinnige Ausführungen, die in der Tat eine allgemeine Theorie der Permeabilität kolloidaler Membranen darstellen, fanden nicht die ihr gebührende Beachtung, sondern gerieten sogar, wie es scheint, in Vergessenheit. So kommt es, daß der Name *Pfeffers*, soviel ich sehe, nirgends erwähnt wurde, als dieselben Gedanken (nur in einseitigerer Form), 40 Jahre nach den „Osmotischen Untersuchungen“ *Pfeffers* besonders von *Tinker* (1916 und 1917, vgl. auch *Bancroft*, 1917) wieder durchgeführt wurden.“

Referate über die Arbeit von *Tinker* findet man in der zitierten Publikation von *Collander*, ferner in *Freundlich's* Kapillarchemie, zweite Auflage. Die von *Tinker* mikroskopisch ermittelten Dimensionen der Teilchen von Niederschlagsmembranen sind sicherlich viel zu groß. Das, was man in Gelen mit dem Mikroskop sehen kann, sind gröbere Heterogenitäten der Anordnung¹ von feineren Teilchen, die sich der Beobachtung entziehen. Wir müssen also annehmen, daß die wesentlichen Strukturen der Niederschlagsmembranen, z. B. von Ferrocyankupfer, sehr fein sind, noch feiner als die der Ultrafilter, die sich ja bekanntlich durch Erzeugung von solchen Niederschlagsmembranen im Inneren des amikroskopischen Gefüges noch dichten lassen. Das, was bei den Niederschlagsmembranen die Semipermeabilität bewirkt, liegt sicher schon weit in dem amikroskopischen Gebiete.

Mit Ferrocyankupfermembranen, die zu den dichtesten gehören und in Gelatine oder in Tonzellen eingelagert sind, hat *Collander* eine Reihe sehr beachtenswerter Versuche angestellt. Dieser Autor verwendete, um die bei Elektrolytlösungen häufig auftretenden Komplikationen zu vermeiden, nur Lösungen von Nichtelektrolyten. Die wichtigsten Ergebnisse seiner Untersuchung seien hier angeführt:

Collanders
Untersuchung

Die Fähigkeit oder Unfähigkeit einer chemischen Verbindung, zu diosmieren, hängt nicht ab von den eigentlichen chemischen Eigenschaften der Verbindung, denn Verbindungen derselben homologen Reihe können sich in Bezug auf Diosmose ganz verschieden verhalten.

„Methylalkohol und Formamid gehören zu den am leichtesten permeierenden Stoffen, dagegen permeiert i-Amylalkohol fast gar nicht und Valeramid nur sehr schwer. Auch die Löslichkeitseigenschaften, die Oberflächenaktivität und die Flüchtigkeit der verschiedenen Verbindungen zeigen keine konsequenten Beziehungen zu der Permeationsfähigkeit. Erklärungen der Semipermeabilität, die sich in erster Linie auf diese Eigenschaften basieren, können also für den Fall der Kupferferrocyanidmembran nicht zutreffend sein.“

¹ Hervorgerufen durch dichtere Anhäufung von Primärteilchen (zu Gelwänden in mikroskopisch auflösbaren Abständen), die das ganze zusammenhängende Gel erfüllen, dessen Amikronen wahrscheinlich z. T. kettenartig aneinandergelagert sind.

Dagegen zeigte es sich, daß das Molekularvolumen der Verbindung einen wesentlichen Einfluß auf das Durchdringungsvermögen besitzt. Molekularvolumen und Permeationsfähigkeit sind einander nach *Collander* ziemlich genau antiparallel. Er schreibt darüber:

„In bezug auf den Mechanismus der Semipermeabilität der Kupferferrocyanidmembran für Nichtelektrolyte scheint mir also durch die angeführten Versuche erwiesen, daß er im wesentlichen auf einer mechanischen Siebwirkung im Sinne *M. Traubes* beruht. Stoffe, deren Molekularvolum kleiner als etwa 80 ist, diosmieren mehr oder weniger leicht durch die Membran, dagegen vermögen Stoffe, deren Molekularvolum etwa 120 bis 140 übersteigt, die Membran nur äußerst langsam oder gar nicht zu passieren. In absoluten Maßen ausgedrückt bedeutet dies, daß die größten Moleküle, die gerade noch einigermaßen leicht durch die Kupferferrocyanidmembran diosmieren können, einen Durchmesser von etwa $0,4 \mu\mu$ haben. (Nach *Roth* und *Scheel*, 1923, beträgt der Molekuldurchmesser des Wassers (in Gasform) $0,26 \mu\mu$, des Äthylalkohols $0,36 \mu\mu$, des Acetons $0,38 \mu\mu$ und des Äthylacetats $0,42 \mu\mu$.) Adsorptionsvorgänge in der Membran scheinen also in den hier untersuchten Fällen keine wesentliche Bedeutung für die auswählende Permeabilität der Membran zu haben. Vielleicht liegt dies daran, daß das Kupferferrocyanid überhaupt ein sehr geringes Adsorptionsvermögen besitzt.“

Die Versuche *Collanders* mit Nichtelektrolyten und Ferrocyanidkupfermembranen haben also die Siebtheorie wesentlich gestützt.

Untersuchung
des Verf.

Verfasser dieses Buches hat mit Ultrafeinfiltern aus Acetylzellulose und mit Farbstofflösungen gearbeitet und damit ein Gebiet betreten, in welchem sowohl Teilchen wie Membranporen etwas größer sind als bei den eben besprochenen Systemen. Das Wichtigste aus dieser noch nicht abgeschlossenen Untersuchung sei hier mitgeteilt.

Feinfilter
gegen Kongo-
rot und
Benzopurpurin.

A. Es zeigte sich, daß Filter so dicht hergestellt werden können, daß sie Kongorot und Benzopurpurin aus ihren wässrigen Lösungen vollkommen zurückhalten, derart, daß die Lösungen bis zur Paste sich durch Filtration konzentrieren lassen, ohne daß das Filter sich färbt¹. (Ultrafeinfilter A.) Diese Filter werden von Wasser kaum benetzt. Dieses fließt in Tropfen von der geneigten Oberfläche, fast so wie von einer fettigen Glasfläche. Da diese Filter aber mit Wasser durchtränkt sind und Wasser ganz gut filtrieren lassen, so kann man annehmen, daß das in ihren Poren enthaltene Wasser andere Eigenschaften besitzt, wie das in grobporigen, leicht benetzbaren Filtern enthaltene, in Übereinstimmung mit den Anschauungen von *Pfeffer* und *Tinker*.

Feinste Filter.

B. Die unter A erwähnten Versuche erwecken den Eindruck, als ob Kongorot und Benzopurpurin 4 B nicht oder negativ adsorbiert würden; verwendet man aber Filter derselben Substanz mit größeren Porenweiten, so adsorbieren sie die Farbstoffe sehr kräftig positiv und färben sich stark damit

¹ Dieselben Filter lassen die Moleküle von Kochsalz und Zucker noch ganz leicht passieren.

an. (Ultrafeinfilter B.) In diesem Falle durchdringen die beiden Farbstoffe bei der Filtration ganz leicht das Filter.

C. Es kann sich also hier nicht um Löslichkeit der Farbstoffe in der Substanz der Filter handeln (die *Wittsche* Lösungstheorie ist hier nicht zutreffend), denn im Falle einer solchen Löslichkeit würde sich auch das Filter A gefärbt haben.

D. Es gibt Filter derselben Art (Filter D), deren Porenweite zwischen derjenigen der Filter A und B liegt. Solche Filter halten z. B. Benzopurpurin 4 B zurück, ohne sich anzufärben¹, während sie Kongorot ganz leicht passieren lassen. Dies ließe sich zurückführen auf Verschiedenheiten der Molekulargröße, denn Benzopurpurin 4 B hat im Molekül 2 Methylgruppen mehr als Kongorot. In Widerspruch mit dieser einfachen Annahme scheint aber zu stehen, daß Benzopurpurin 10 B, welches noch 2 Sauerstoffatome mehr enthält als Benzopurpurin 4 B, die Filter noch etwas leichter passiert als Kongorot.

Filter mittlerer
Porenweite.

Verfasser² hat nun gezeigt, daß diese Farbstoffe in wässriger Lösung gar nicht in einfache Moleküle und Ionen zerfallen sind, sondern in stark dissoziierte Molekülaggregate, in kleine Mizellen, und es spricht manches dafür, daß die in der wässrigen Lösung von Benzopurpurin 10 B enthaltenen Mizellen trotz des höheren Molekulargewichts dieser Substanz kleiner sind als die von Kongorot und diese wieder kleiner als diejenigen von Benzopurpurin 4 B, so daß das Verhalten dieser Farbstoffe bei der Filtration mit der erweiterten Siebtheorie nicht in Widerspruch zu stehen braucht.

E. Mit feineren Filtern derselben Art (Filter E) wurde aber noch folgendes beobachtet: Geht man von verdünnteren Lösungen von Kongorot (0,1 Proz. und darunter) aus, so kann man dieselben durch Filter E abfiltrieren und auf diese Weise konzentrieren, ohne daß der Farbstoff das Filter passiert oder anfärbt. Erst in höheren Konzentrationen (je nach der Art des Filters bei 0,4 oder 1 bis 2 Proz.) tritt Färbung des Filters und des Filtrats ein. Es scheint hier eine Art Schwellenwert der Konzentration zu bestehen, nach dessen Überschreitung der Farbstoff in das Filter eindringt.

F. Die Poren der Filter E sind also zweifellos weit genug, um die Mizellen von Kongorot eindringen zu lassen, und es macht den Eindruck, als ob bei Filtration der verdünnten Lösungen abstoßende Kräfte dem Farbstoff den Eintritt in die Filterporen verwehrten, Kräfte, die erst durch den osmotischen Druck der konzentrierteren Lösung überwunden werden. Aber ein Versuch lehrt, daß diese Auffassung nicht zutreffend ist. Filtriert man verdünnte Farbstofflösungen, die etwas Kochsalz (z. B. 0,05 nNaCl) enthalten, so passieren die Farbstoffteilchen ganz leicht das Filter schon in Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,2 Proz., obgleich der osmotische Druck einer Kongorotlösung gegen die Membran durch Kochsalz stark herabgesetzt wird³.

¹ oder nur die makroskopischen Wabenwände werden schwach gefärbt, das Wabeninnere bleibt farblos.

² *Zsigmondy*: Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 211 (1924).

³ Siehe „Membrangleichgewichte“.

Wir müssen also annehmen, daß durch den geringfügigen Elektrolyt-zusatz die Mizelle selbst oder die intermizellaren Räume im Filter verändert werden. (Daß letzteres der Fall ist, ergibt sich daraus, daß reine Kochsalz-lösungen etwas schneller durch das Filter hindurchgehen als reines Wasser, trotz ihrer größeren Viscosität.)

Indem Verfasser sich eine eingehende Diskussion verschiedener möglicher Hypothesen zur Erklärung dieser Erscheinung für später vorbehält, möchte er hier nur mitteilen, daß auch ohne Annahme einer inneren Strukturänderung des Filters das Eindringen der Farbstoffteilchen in das Filter in den Fällen E und F zurückgeführt werden kann auf eine Beeinflussung der an den amikroskopischen Geländen des Filters adsorbierten Wasserschicht (die nach den Vorstellungen von *Pfeffer* und von *Tinker* dem Eindringen von Molekülen und Molekülaggregaten hinderlich ist) durch Elektrolytwirkung.

26. Einfluß der Temperaturänderungen auf Kolloide.

Verhalten beim Erhitzen. Bei höherer Temperatur sind kolloide Lösungen im allgemeinen weniger beständig als bei gewöhnlicher. Jedoch zeigen die verschiedenen Kolloide dabei ein außerordentlich mannigfaltiges Verhalten. So ertragen kolloide Goldlösungen, nach des Verfassers Verfahren hergestellt, längeres Erhitzen auf Siedetemperatur, ohne sich zu verändern. Die *Faradayschen* Goldsole dagegen koagulierten bei Siedehitze, ebenso wie die *Platinhydrosol* nach *Bredig*¹. *Grahams* kolloide Tonerde ließ Erhitzung auf Siedetemperatur zu, koagulierte aber beim Einkochen. Ähnlich verhalten sich sehr viele irreversible Sole. Kolloides Silber koaguliert nach *Schneider*² vollständig, wenn man seine Lösung in geschlossenem Rohre auf die kritische Temperatur des Wassers erhitzt.

Eiweißlösungen koagulieren bekanntlich noch unter der Kochtemperatur. Im Gegensatz dazu nehmen Gelatinelösungen bei höherer Temperatur einen feineren Zerteilungsgrad an als bei gewöhnlicher Temperatur.

Verhalten beim Gefrieren. Gefrieren der Kolloide. Beim Gefrieren des Dispersionsmittels verhalten sich gleichfalls die Kolloide sehr verschieden. Viele erleiden dabei irreversible Zustandsänderungen, so daß sie nach dem Auftauen nicht mehr als Kolloidlösungen fortbestehen, sondern als lose Gallerte, feines Pulver oder in Form von Blättchen sich ausscheiden.

Reine Metallhydrosol werden gewöhnlich glatt ausgefällt. Das gebildete Metallpulver läßt sich nicht mehr zu einem Hydrosol zerteilen. Geschützte Metallkolloide hingegen ertragen das Gefrieren vielfach, ohne zu koagulieren.

Bei kolloiden Sulfiden und Oxyden ist der Gehalt an Peptisationsmittel wesentlich für das Verhalten des Kolloids beim Einfrieren. Man kann im

¹ Hier wie in vielen anderen Fällen handelt es sich wohl nur um Beschleunigung der Koagulation von an sich unstabilen Hydrosolen durch Temperaturerhöhung und die dabei auftretenden Wirbelbewegungen.

² *E. A. Schneider*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 78 bis 79 (1893).

allgemeinen sagen, daß ein Kolloid beim Gefrieren um so beständiger ist, je stabiler es sich sonst auch gegenüber Einflüssen von Elektrolyten oder gegenüber Wasserentziehung beim Eintrocknen erweist.

So wird kolloides Eisenoxyd nach *Ljubavin*¹ nur dann unlöslich, wenn es weitgehend dialysiert ist. Ähnliches hat *Lottermoser*² beobachtet und zeigt, daß wenig dialysierte Hydrosole von Eisenoxyd keine wesentliche Änderung beim Gefrieren erleiden, wohl aber, daß sehr elektrolytarme beim Ausfrieren koagulieren. Dabei zeigte sich unter anderem, daß die Leitfähigkeit des Systems nach dem Auftauen sich vergrößert hatte; dies ist so zu erklären, daß das Kolloid den adsorbierten und zu seiner Beständigkeit erforderlichen Elektrolyt beim Gefrieren teilweise abgibt und eine irreversible Zustandsänderung erleidet, welche ihm die Fähigkeit nimmt, sich nach dem Auftauen neuerdings zu peptisieren.

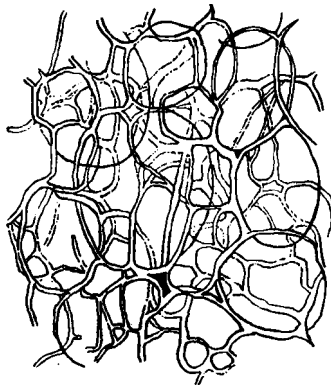
Gelatine, Hausenblase, ferner Carrageen, Agar-Agar (zwei aus Seetang gewonnene Kohlenhydrate) und Sapo medicatus verändern sich so, daß die ersten Mengen der auftauenden Flüssigkeit fast nichts von dem gelösten Stoff enthalten. Nach dem völligen Auftauen ist die Substanz inhomogen, aus dünner Flüssigkeit und schwammiger Gallerte bestehend. Bei Zimmertemperatur ist die Veränderung nach selbst 48 Stunden nicht rückgängig³.

*Molisch*⁴ hat eine eingehende Untersuchung über das Gefrieren der Pflanzen angestellt und unter anderem unter dem Mikroskop auch die Veränderung von Gallerten beim Ausfrieren beobachtet.

Wie Fig. 14 zeigt, bildet sich dabei ein kompliziertes Maschenwerk zwischen den Eisklumpchen aus; die ursprünglich homogen erscheinende Gelatine ist in einen Schwamm umgewandelt, dessen Gerüstwerk aus Gelatine besteht, und dessen Hohlräume mit Eis erfüllt sind.

*H. Ambrohn*⁵ zeigte, daß das Kolloidnetz aus Gelatine und Agar-Agar in mancher Hinsicht einem parenchymatischen Pflanzengewebe ähnlich ist; in ihrem optischen Verhalten stimmen die Wände der Maschen ganz mit den normalen Zellwänden überein; sie weisen eine starke Doppelbrechung und dieselbe Orientierung auf wie die Zellwände.

Ambrohn zeigte auch, daß man die Eisblumen, welche beim Gefrieren einer auf einer Glasplatte ausgebreiteten Gummilösung entstehen, dadurch fixieren kann, daß man das Eis bei niedriger Temperatur verdunsten läßt.



Gefrieren von
Gallerten.

Fig. 14. Wässrige 2 proz. Gelatinelösung gefroren und sodann aufgetaut.

¹ *K. Ljubavin*: Journ. russ. phys. chem. Ges. **21**, I, 397 bis 407 (1889). Ref. Koll.-Zeitschr. **1**, 53 (1906).

² *A. Lottermoser*: Zeitschr. f. phys. Chemie **60**, 462 (1907); Ber. **41**, 3976 bis 3979 (1908).

³ *O. Bobertag, K. Feist und H. W. Fischer*: Ber. **41**, 3675 bis 3679 (1908).

⁴ *H. Molisch*: Untersuchungen über das Erfrieren der Pflanzen. Jena 1897.

⁵ *H. Ambrohn*: Verh. d. Kgl. Sachs. Ges. d. Wiss. Leipzig, Math.-phys. Kl. **43**, 28 bis 31 (1891).

Eine interessante physiko-chemische Studie ist von *H. W. Fischer*¹ durchgeführt worden. *Fischer* untersuchte zunächst die Abkühlungsgeschwindigkeit verschiedener Gallerten und fand, daß die Kurve derselben unterhalb der Gefriertemperatur mit der des reinen Wassers meist nicht übereinstimmt. Auf diese Weise wurde erwiesen, daß beim Gefrieren der Gallerten unter anderem Veränderungen eintreten, bei welchen Wärme frei wird.

Erfrieren
pflanzlicher
und tierischer
Gewebe.

Ähnliche Zustandsänderungen finden auch beim Erfrieren der Pflanzen und Tiere statt, und das Erfrieren beruht, wie *Fischer* gezeigt hat, in erster Linie auf den erwähnten Veränderungen. Die Analogie mit dem Verhalten der Hydrogele ist eine weitgehende; wie bei Gelen ist das Wasser nach Auftauen der gefrorenen Blätter, Früchte, Muskeln viel schwächer gebunden als vorher. In beiden Fällen treten Prozesse ein, bei denen Wärme frei wird. Einfaches Gefrieren wirkt meist noch nicht tödend; es muß vielmehr, wie bei den Gelen, die Temperatur so weit erniedrigt werden, daß irreversible Prozesse eintreten.

Über den Zustand des Wassers in der überlebenden und abgetöteten Muskelsubstanz vgl. eine Untersuchung von *P. Jensen* und *H. W. Fischer*².

¹ *H. W. Fischer*: Beiträge zur Biologie der Pflanzen **10**, 133 bis 234 (1910).

² Zeitschr. f. allg. Physiol. **11**, 23—93 (1910), vgl. auch *Rubner*, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss., Math.-naturw. Klasse 1922 I, S. 3.

B1. Methoden zur Bestimmung der Strukturen.

27. Bestimmung der Druck-Konzentrationsdiagramme der Gele.

Einen wichtigen Aufschluß über den Feinheitsgrad vieler Gele, vorausgesetzt, daß sie poröse, nicht quellende Trockenrückstände hinterlassen, gibt die Bestimmung der Druck-Konzentrationsdiagramme (Entwässerungs- und Wiederwässerungsisothermen), die namentlich von *van Bemmelen* an zahlreichen Hydrogelen durchgeführt wurde. Bei nicht porösen quellenden Körpern kann dieselbe Methode zur Untersuchung des „Quellungsgrades“ Verwendung finden.

van Bemmelen brachte Kieselsäuregele in Exsiccatoren, die mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration versehen waren. Er wandte etwa 36 verschiedene Konzentrationen der Schwefelsäure an und erhielt so Abstufungen der Dampfspannung des Wassers zwischen 12,7 mm, der Tension des Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur und der Dampfspannung Null über konz. Schwefelsäure. Die Hydrogele wurden in den Gasraum der Exsiccatoren gebracht, zunächst über die verdünnteste Schwefelsäure, allmählich über konzentriertere, und bei jedem einzelnen Versuche wurde gewartet, bis die Gewichtsabnahme des Hydrogels von einem Tage zum anderen eine unmerkliche wurde. Nach Einstellung des Gleichgewichts zwischen der Tension des im Gel vorhandenen Wassers und dem Dampfdruck der verdünnten Schwefelsäure war der Wassergehalt des Gels bekannt und somit ein Punkt der Isotherme (vgl. Fig. 14a) ermittelt.

Methode
van Bemmelen.

Die Methode *van Bemmelen* ist recht zeitraubend und nur bei Hydrogelen anwendbar. In dem nachstehend beschriebenen Vakuumapparate¹ können die Druck-Konzentrationsdiagramme auch für Alkogege, Benzolgele und andere Organogege bestimmt werden.

Vakuum-
apparat.

Der mit dem Manometer *m* versehene Behälter² *b* (Fig. 15 u. 16) nimmt die Gemische³ auf, welche die Tension des Wassers, Alkohols, Benzols usw. bestimmen. Die Hochvakuumhähne⁴ *h*₁, *h*₂ und *h*₃ dienen der Reihe nach

¹ R. Zsigmondy, W. Bachmann und Elisabeth F. Stevenson: Zeitschr. f. anorg. Chemie 75, 189 bis 197 (1912).

² *b* faßt etwa 300 ccm Flüssigkeit.

³ Verdünnte Schwefelsäuren; für Hydrogele, Glycerin-Alkoholmischungen für Alkogege, Benzol-Paraffinölmischungen für Benzolgele.

⁴ Die Hochvakuumhähne sowie die Normalschliffe sind von der Firma E. Leybold, Köln, zu beziehen.

zur Absperrung des Behälters b , des Weges zur Vakuumpumpe und des Wägegefäßes w mit der Versuchssubstanz. Dieses ist seinerseits durch einen Normalschliff s mit dem Hauptteil des Apparates verbunden. Bei Alkogel- und Benzolgeluntersuchungen verwendet man den Apparat der Fig. 16, welcher statt des gewöhnlichen Normalschliffes s einen solchen für Quecksilberabschluß (q) besitzt, weil sonst ein Auseinanderlaufen des „Ramsayfettes“, mit welchem alle Hähne und Schliffe gedichtet werden müssen, eine Verunreinigung der Versuchssubstanz herbeiführen könnte. Auch der

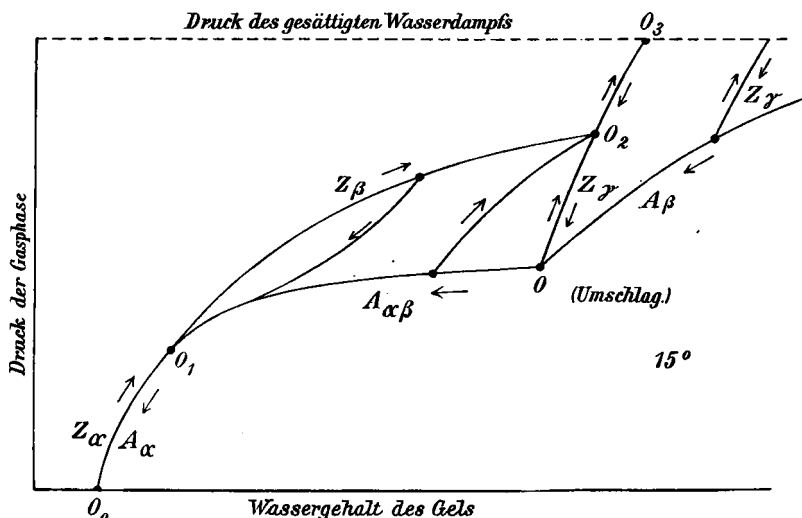


Fig. 14 a. Schematische Kurve nach van Bemmelen.

Hahn h_3 kann für solche Fälle zur Not mit Quecksilber abgeschlossen werden. Anderenfalls ist er nur an seiner oberen Hälfte sorgfältig einzufetten.

Bei Benzolgel verwendet man übrigens besser an Stelle des Ramsayfettes eine Dextrinlösung in Glyzerin zur Abdichtung gegen die Benzoldämpfe. Der obere Teil der Hähne kann mit Ramsayfett gedichtet werden.

Die Handhabung des Apparates findet sich bei Zsigmondy, Bachmann und Stevenson¹ beschrieben sowie bei Anderson², der damit eine wichtige Untersuchung über Kieselsäuregele ausgeführt hat.

28. Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung.

Sehr wichtige optische Untersuchungen, die das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung betreffen und berufen sind, weitgehende Aufschlüsse über die Strukturelemente der Gele zu geben,

¹ Vgl. Anm. 1. S. 73.

² J. S. Anderson: Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 191 bis 228 (1914).

rühren von *Hermann Ambrohn* her¹. In der Tat haben sie schon bei Zellulose und Nitrozellulose zu sehr wertvollen Ergebnissen geführt.

Feine Gitter aus isotropem Material (z. B. Diatomeenschalen, Faserton-erde u. a.) zeigen Doppelbrechung, die auf einen Vorgang zurückzuführen ist, der nach *O. Wiener* als Stäbchendoppelbrechung bezeichnet wird².

Stäbchen, deren Längsachse parallel zueinander stehen, erzeugen, in Medien von anderem Brechungsindex eingebettet, die erwähnte Doppel-

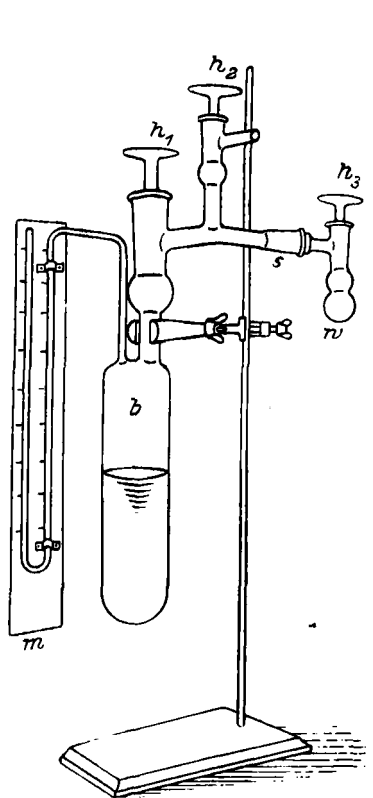


Fig. 15.

Vakuumparate zur Ermittlung der Druck-Konzentrationsdiagramme.

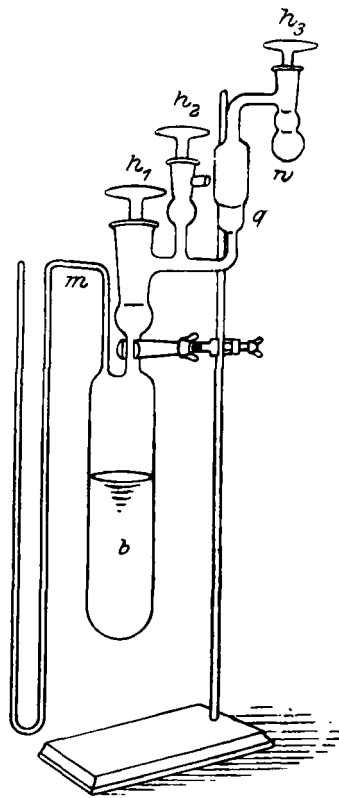


Fig. 16.

brechung, und das System verhält sich wie ein optisch einachsiger, positiver Krystall, in welchem die optische Achse parallel zu den Längsachsen der Stäbchen steht. Die Doppelbrechung verschwindet aber, wenn Brechungs-

¹ *H. Ambrohn*: Zeitschr. f. wissenschaft. Mikr. **32**, 43 (1915). Koll.-Zeitschr. **18**, 80 und 273 (1916); **20**, 173 (1917). Vgl. auch über optisches Verhalten der Cellulose bei der Nitrierung *Hans Ambrohn*: Inaug.-Diss. Jena 1914. [Koll.-Zeitschr. **13**, 103 (1913).]

² *H. Ambrohn*: Koll.-Zeitschr. **6**, H. 4 (1910). *O. Wiener*: Zur Theorie der Stäbchendoppelbrechung. Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss., Math.-physik. Klasse **61**, Sitzung vom 19. Juli 1909. Abh. der Ges. **32**, Nr. 6 (1912).

exponenten von Stäbchen und Medium einander gleich werden. Sind aber die Stäbchen anisotrop, z. B. selbst kleine Kryställchen, so bleibt eine Doppelbrechung bestehen, die positiv oder negativ sein kann, je nach der Art der vorhandenen Kryställchen.

Zellulose (z. B. in Zellhäuten von Bastfasern) besitzt Doppelbrechung, die diejenige des Quarzes um das Sechsfache übertrifft. Die Doppelbrechung ist positiv. Durch Tränken der Zellulose mit Flüssigkeiten von gleichem Brechungsexponenten müßte die Doppelbrechung, welche durch Vorhandensein isotroper Stäbchen nach *O. Wiener* hervorgerufen wird, verschwinden, dies ist aber nicht der Fall; die orientierten Strukturelemente besitzen also Eigendoppelbrechung, und zwar positive.

Durch Nitrieren der Cellulose werden die Elemente so verändert, daß jetzt negative Doppelbrechung auftritt; Denitrieren bewirkt wieder das Entstehen von positiver Doppelbrechung. *H. Ambrohn* kommt auf Grund einer eingehenden Untersuchung zu dem sehr beachtenswerten Schluß, daß die Cellulose aus anisotropen Stäbchen von positiver Doppelbrechung aufgebaut ist, und daß die äußere Form der Einzelstäbchen keine wesentliche Änderung erfährt, daß also sowohl beim Nitrieren wie beim Denitrieren die Gesamtanordnung, nämlich die Parallelstellung der Stäbchen zueinander, im wesentlichen beibehalten wird.

Die Strukturelemente der Nitrocellulose würden demnach als Pseudomorphosen von Nitrocellulose nach Cellulose aufzufassen sein. Die Stäbchenatur der Strukturelemente bleibt auch beim Auflösen und bei der Gelatinierung erhalten. Wir haben hier einen ähnlichen Fall, wie er früher von *Cotton* und *Mouton* durch magneto-optische Untersuchungen an kolloidem Eisenoxyd festgestellt worden ist. Durch diese schönen Arbeiten aus *Ambrohn's* Institut hat die *Nägelsche* Mizellartheorie eine wesentliche Stütze erhalten, und es ist zugleich eine Methode gewonnen, welche gestattet, sehr wichtige Aufschlüsse über die Natur der sog. akzidentellen Doppelbrechung der Gewebefasern u. dgl. zu erhalten und damit wichtige Anhaltspunkte über die ultramikroskopische Struktur derselben, die sonst der direkten Beobachtung kaum mehr zugänglich ist¹.

Die Schlußfolgerungen von *Ambrohn* haben durch die Röntgenstrahlenuntersuchungen weitgehende Bestätigung gefunden.

29. Innere Struktur der Primärteilchen.

(Methode *Debye-Scherrer*.)

Über die innere Struktur der Primärteilchen kann man, sofern es sich um ultramikroskopische Kryställchen handelt, in vorzüglicher Weise Aufschluß erhalten auf Grund der Untersuchung mittels Röntgenstrahlen nach der von *Debye* und *Scherrer* ausgearbeiteten Methode der regellos orien-

¹ Eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse findet sich in einem von *Ambrohn* auf Einladung der Ges. d. Wissenschaften gehaltenen Vortrage [Göttingen, Nachr. Math.-naturw. Klasse (1919)].

tierten Teilchen. Bekanntlich gibt es mehrere Verfahren, um mit Hilfe von Röntgenstrahlen über das Raumgitter von Kristallen Aufschluß zu erhalten. Die Methode von *Debye* und *Scherrer* hat den Vorzug, keiner wohl ausgebildeten Kristalle zu bedürfen. Es genügt zur Röntgenaufnahme, wenn die Substanz in Form eines sehr feinen, völlig amorph aussehenden Pulvers vorliegt, das aus mikroskopischen Kriställchen besteht, auf deren äußere Begrenzung es gar nicht ankommt. Die Methode läßt sich aber weiterhin, wie insbesondere *Scherrer* gezeigt hat, auf ultramikroskopische Teilchen ausdehnen, und erlaubt nicht nur, das Raumgitter der Kriställchen zu bestimmen, sondern ermöglicht auch, wie bereits erwähnt, bei sehr kleinen Teilchen, die mittlere Größe derselben festzustellen.

Die Methode, welche in der 3. und 4. Auflage dieses Buches in vorzüglicher Weise von Herrn *Scherrer* selbst dargestellt wurde¹, beruht auf der Anwendung von monochromatischem Röntgenlicht. Das Kristallpulver oder das submikroskopische Kriställchen enthaltende trockene Gel wird in Stäbchenform gebracht und von einem dünnen Bündel monochromatischen Röntgenlichts durchstrahlt. Dieses Stäbchen wird in der Achse einer zylindrischen Kamera aufgestellt. Längs der ganzen Innenwand der Kamera befindet sich der zylindrisch gebogene Film, in den die auf Kegeln um den Primärstrahl reflektierten Strahlen die charakteristischen Kurven vierten Grades einschneiden. Nach der Aufnahme wird der Film ausgerollt und ausgemessen.

Nach der Entwicklung des Röntgenbildes erhält man auf dem photographischen Film eine Anzahl von Interferenzlinien (vgl. Tafel VI u. VII), falls die Gelteilchen kristallin sind, bei amorphen Substanzen jedoch nur verschwommene Schwärzungen (Fig. 7, Tafel VII). Die Lage der Interferenzen wird gemessen durch die Öffnungswinkel (δ) und hängt allein zusammen mit den geometrischen Daten des Raumgitters, resp. mit Form und Größe des Elementarbereichs.

Aus dem Intensitätsverlauf der Halbwertsbreite der auf dem Film auftretenden Interferenzlinien kann man die Größe der in dem Kristallpulver enthaltenen Teilchen berechnen². Auf Tafel VI ist dieser Einfluß der Teilchengröße aus den Fig. 1, 2 und 3 deutlich zu entnehmen. Dasselbst sind die Röntgenaufnahmen von grobkörnigem gefällten Gold, von kolloidem Gold mittlerer Teilchengröße von *Heyden* (zirka $20 \mu\mu$) und von feinstem kolloidem Gold (Teilchengröße $1,86 \mu\mu$ nach *Scherrer*) dargestellt. Man sieht sehr deutlich, wie die Interferenzen mit abnehmender Teilchengröße breiter und verwaschener werden; die Maxima selbst behalten aber vom Mittelpunkt des weißen Kreises die gleichen Abstände, woraus folgt, daß auch das feinstteilige kolloide Gold dasselbe Raumgitter besitzt wie das gewöhnliche grobkristalline (ein flächenzentriertes kubisches Gitter).

Auf Tafel VII, Fig. 5, ist das Röntgenbild des kolloiden Silbers (Collargol) dargestellt. Das Raumgitter des Silbers ist fast identisch mit dem des Goldes,

Ermittlung
der Teilchen-
größe.

¹ Siehe daselbst auch Literaturnotizen und die Mitteilung einiger wichtiger Resultate.

² Vgl. III. oder IV. Auflage dieses Buches.

und das Raumgitter des kolloiden Silberteilchens ist genau so wie das der makroskopischen Silberteilchen. Die Interferenzen sind nicht sehr scharf und ihre Breite ist von derselben Größenordnung wie beim *Heydenschen* Goldpräparat, woraus auf dieselbe Teilchengröße geschlossen werden kann.

Weitere Untersuchungen ergaben, daß sowohl das gealterte Kieselsäure- wie das Zinnsäuregel einen deutlich feinkristallinen Charakter besitzen. Daneben tritt aber auch bei beiden Substanzen ein flaches Maximum auf, das auf Vorhandensein von amorphen Substanzen schließen läßt (vgl. Fig. 6, Tafel VII).

Gewöhnliche Gläser enthalten häufig kristalline Ultramikronen, die aber die optische Homogenität des Glases in keiner Weise stören. Ein von *Goerz* hergestelltes Glas erwies sich aber frei von Kriställchen (vgl. Fig. 7, Tafel VII).

Besonders interessant ist mit Rücksicht auf die Ausführungen des vorhergehenden Kapitels die Aufnahme Fig. 8, bei welcher die Interferenzlinien durchbrochen erscheinen. Sie bezieht sich auf ein Bündel *Ramiefasern*, die parallel zueinander liegen (z. B. in der Achse der zylindrischen Camera). Das ist keine Aufnahme regellos orientierter Teilchen.

Wird ein wirres Bündel *Ramie*, in dem die Fasern alle möglichen Lagen haben, durchstrahlt, so erhält man eine Aufnahme, ähnlich wie sie in den vorhergehenden Abbildungen kristalliner Stoffe dargestellt sind. Es sind damit die schönen Untersuchungen von *H. Ambrohn* bestätigt, welcher fand, daß die Doppelbrechung der *Ramiefaser* zusammengesetzt ist aus Stäbchen- und Eigendoppelbrechung, und an dem kristallinen Charakter der Faserelemente kann nicht mehr gezweifelt werden.

Die Aufnahme von gewöhnlicher trockener Gelatine wie auch von Kautschuk gaben starke flache Maxima und daneben eine kontinuierliche Schwärzung des Films.

Neuerdings haben *Herzog* und *Janke*¹ eine Reihe von Untersuchungen nach der *Debye-Scherrerschen* Methode ausgeführt. Es wurde von ihnen gezeigt, daß nicht nur *Ramiefasern*² sondern auch andere *Cellulosefasern*, wie Baumwolle, Holzzellstoffe und auch Stärkekörner, Amylodextrin und Seide kristallin sind. Aus den Interferenzstreifen schlossen sie auf Vorhandensein von Kriställchen des rhombischen Systems. In den erwähnten Faserstoffen sind die Kriställchen längs der Faserachse orientiert, in Viscosefäden, die gleichfalls kristallinen Charakter besitzen, aber regellos angeordnet. Diese Stoffe sind also zweifellos kristallin. Dagegen wurden bei den folgenden Stoffen keine Interferenzstreifen gefunden: Acetylierte Stärke, Äthylcellulose, Nitrocellulose und kristalline Proteine, wie gut ausgebildete Kristalle von Albumin aus Pferdeserum, Edestin und Oxyhämoglobin. Da bei einigen dieser Stoffe der Charakter als Kristall sehr ausgesprochen ist, erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß bei Anwendung von Röntgenstrahlen anderer Wellenlängen, falls diese nicht zerstörend auf die Anord-

¹ Abhandlungen in der Zeitschr. f. Physik 1920 u. 1921; Die Naturwissenschaften 1921, Heft 18; Festschr. d. Kais. Wilh. Chem. Ges. Berlin 1921, S. 118.

² Dieses unabhängig von *Scherrer*.

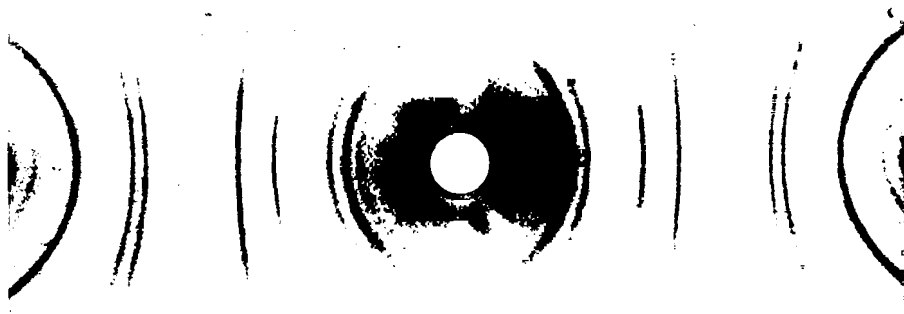


Fig. 1. Gefälltes Gold.

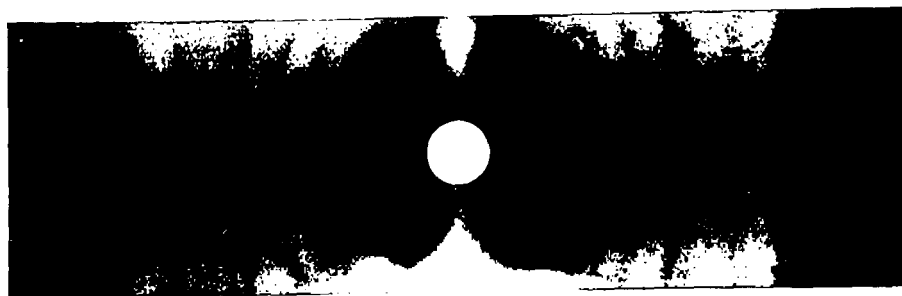


Fig. 2. Kolloides Gold von Heyden.

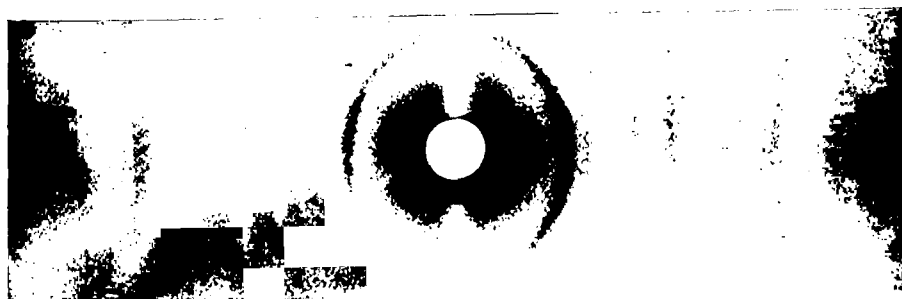


Fig. 3. Kolloides Gold von Zsigmondy (Kupferstrahlung).

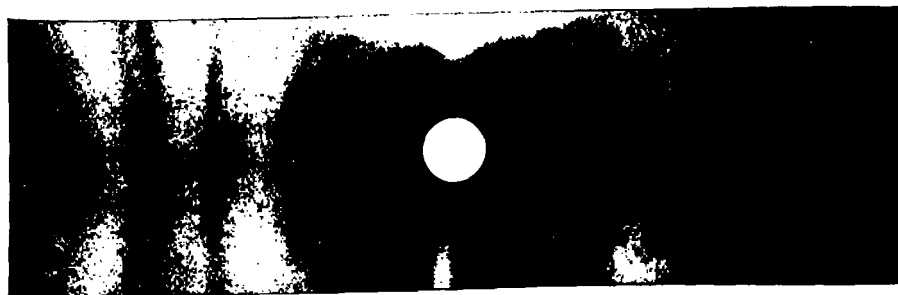
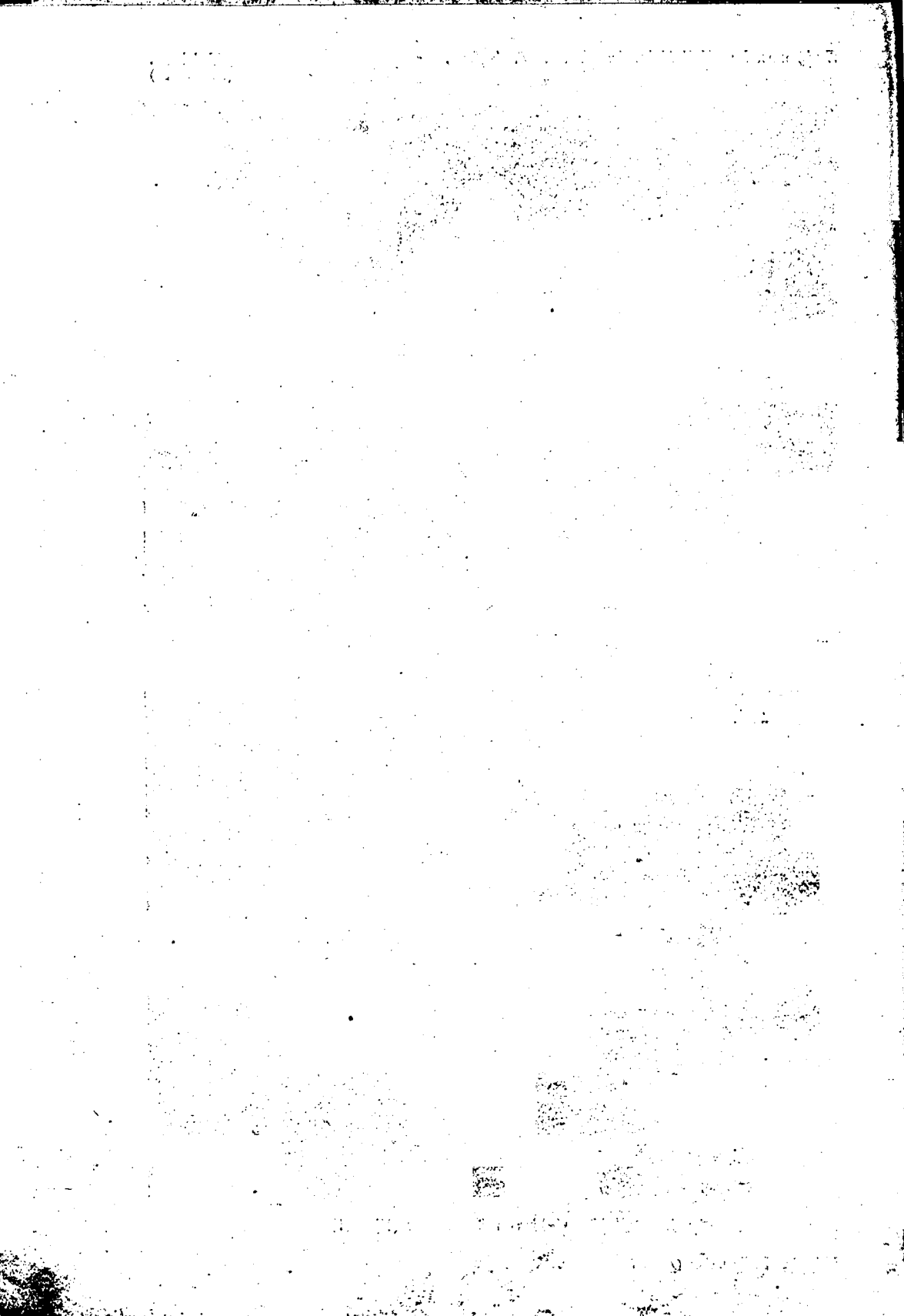


Fig. 4. Kolloides Gold von Zsigmondy (Eisenstrahlung).



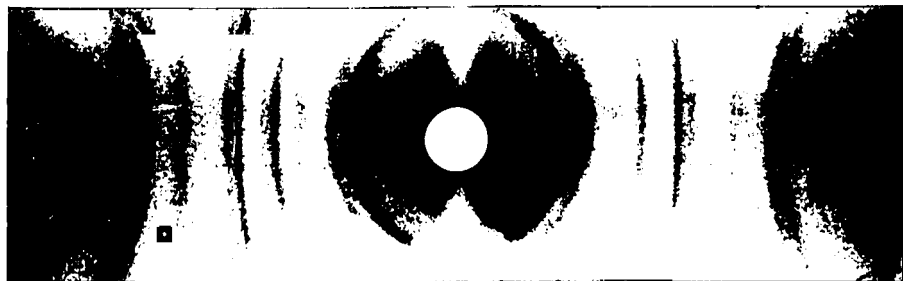
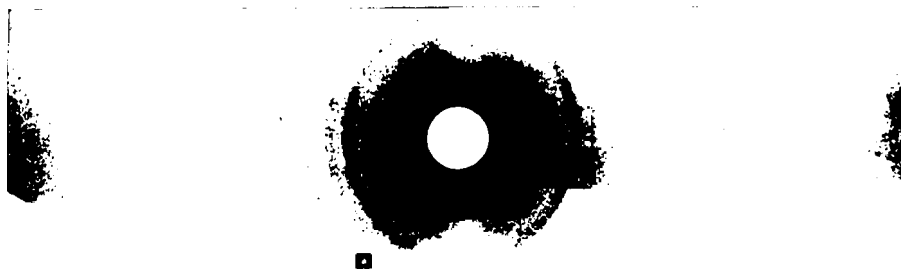


Fig. 5. Kolloides Silber.



Schatten des P_2O_5 -Gefäßes.

Fig. 6. Kieselsäureregel.

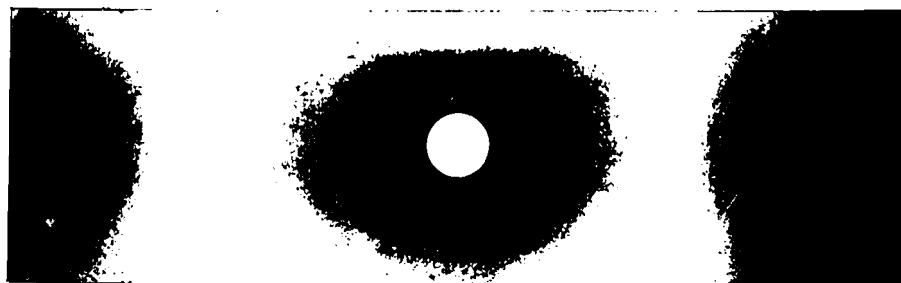


Fig. 7. Gutes Glas.

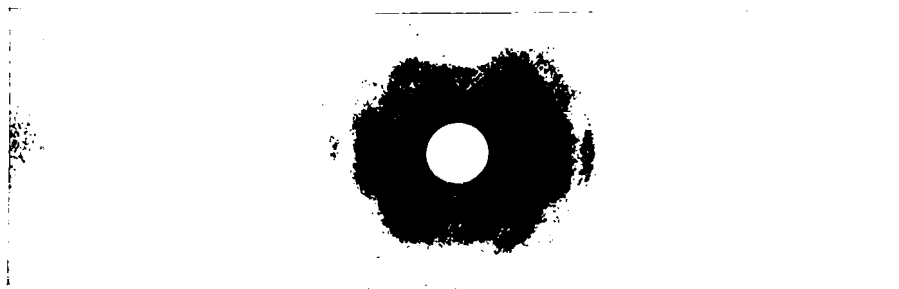
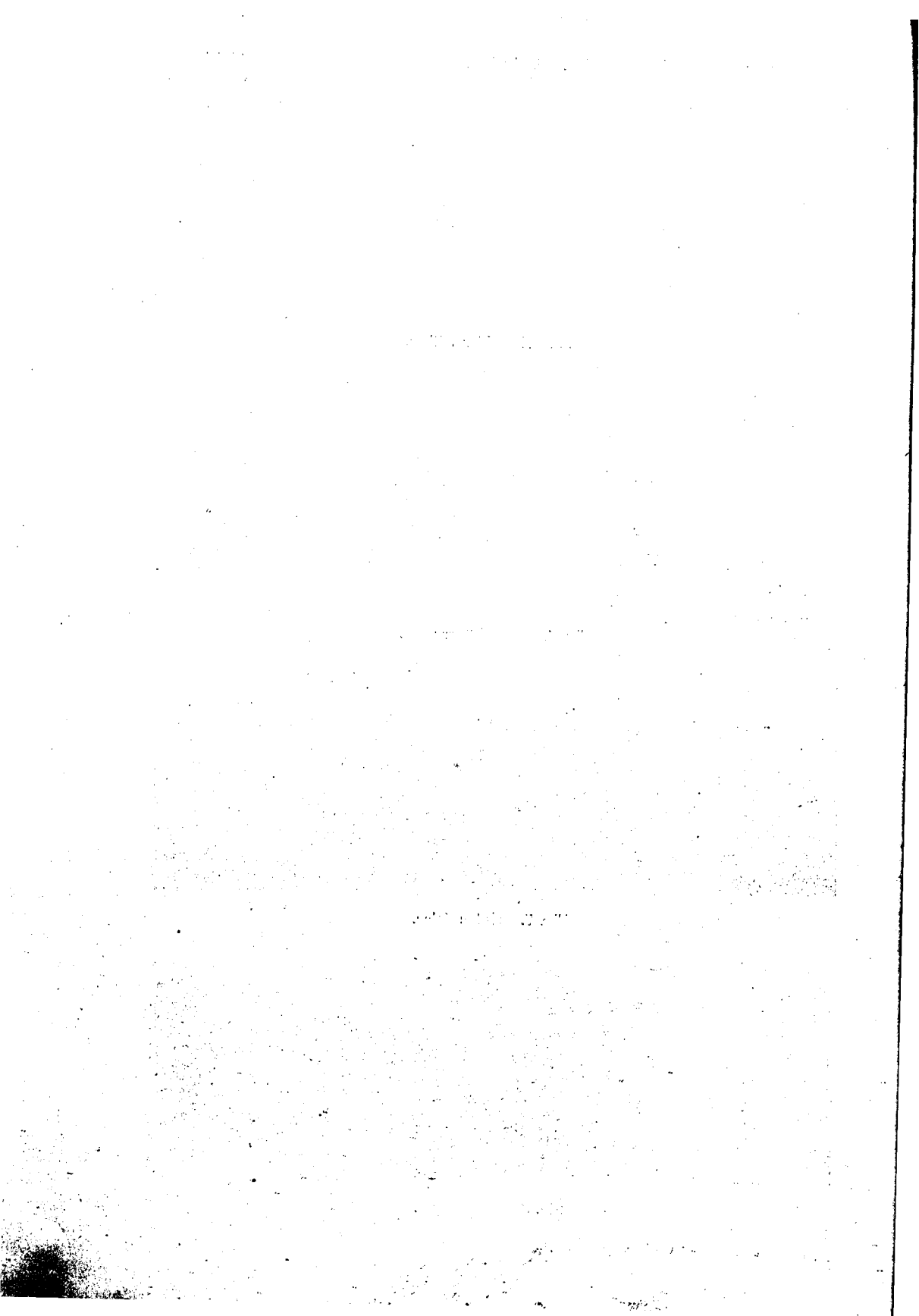


Fig. 8. Ramiefaser.



nung der Moleküle einwirken, doch noch ein Raumgitter entdeckt werden wird. Es ist auch möglich, daß Verzerrungen des Kristallgitters usw. eine gute Ausbildung der Interferenzstreifen unmöglich machen.

Eigentümliche Röntgenbilder, deren Deutung zum Teil noch aussteht, zeigen auch die Haare, Sehnen, Muskeln und die Chitinplatte der Krebs- Haare, Sehnen. scheren. Sie lassen erkennen, daß in den fibrillären biologischen Strukturen Symmetrien vorliegen, die aber geringer sind als die der Bausteine in Kristallen.

Röntgenaufnahmen von Kristallen der Fettsäuren und ihrer Lithium- Fettsäuren. salze sind von *K. Becker* und *W. Jancke*¹ gemacht worden. Alle Präparate erwiesen sich als Kristalle, und zwar hexagonal die mit gerader Kohlenstoffatomzahl und tetragonal viele mit ungerader Kohlenstoffatomzahl². Die hexagonalen Kristalle haben 72 Moleküle im Elementarkörper, die tetragonalen 32 und 48. Diese Feststellungen haben für die Kenntnis der Seifengele Interesse.

29 a. Andere Methoden zum Studium von Gelen und Oberflächen.

Die Oberfläche von Pulvern massiver Stoffe und auch von ultramikroskopischen Primärteilchen läßt sich annähernd schätzen durch Bestimmung des mittleren Teilchenvolumens und unter der Annahme, daß die Teilchen Kugel- oder Würfelgestalt haben. Eine derartige Methode benutzten *Fajans* und *Frankenburger*³, um die Besetzungsdichte bei der Adsorption von Silberionen durch Bromsilber annähernd festzustellen.

Paneth und *Mitarbeiter*⁴ haben nun eine für bestimmte Pulver geeignete radioaktive Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß man die Adsorption radioaktiver Isotopen z. B. Thorium B an Bleisulfat bestimmt und dann aus dem Verhältnis zwischen adsorbiertem Isotop und der Konzentration von Isotop und Blei in der Lösung die Oberfläche berechnet. Die Adsorption von Farbstoffen an derartigen Oberflächen wurde gleichfalls bestimmt.

Die Bestimmung der inneren Oberfläche von Gelen begegnet z. Z. noch großen Schwierigkeiten.

Eine beachtenswerte Methode zur Untersuchung von Gelen wurde von *O. Hahn* gemeinsam mit *O. Müller* ausgearbeitet. Man mischt Radiothor oder andere radioaktive Elemente zu den Lösungen von verschiedenen Salzen von Schwermetallen wie Fe, Co, Ni, Th. usw. und fällt die Oxydgele derselben mit Ammoniak.

Aus dem mit ausfallenden Radiothor bildet sich Thorium X und aus diesem Emanation, die aus dem Gel herausdiffundiert. Das Emanations-

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 266 (1921).

² Einige waren auch rhombisch und regulär.

³ Zeitschr. f. physik. Chemie **105**, 255 bis 272 (1923).

⁴ *Paneth* und *Vorwerk*: Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 445 und 480 (1922). *Paneth* und *Thimmann*: Ber. **57**, 1215 (1924). *Paneth* und *Radu*: Ber. **57**, 1221 (1924).

vermögen kann gemessen werden nach Methoden, die im Original kurz beschrieben sind. Der Vergleich der verschiedenen behandelten Niederschläge ergab folgendes:

Stark geglühte Niederschläge haben das Emanierungsvermögen bis auf 1 bis 3 Proz. verloren.

Schwach geglühte Präparate behalten noch 9 bis 20 Proz., Beryllium- und Eisenoxyd zirka 20 bis 30 Proz. des Emanierungsvermögens, verschieden je nach Natur des Oxyds und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, in der sie altern.

Die bei 105° getrockneten Gele und noch mehr die bei Zimmertemperatur getrockneten behalten ein hohes Emanierungsvermögen.

Interessant ist der Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts der Luft auf die getrockneten Hydrogele. Es zeigte sich, daß durchweg die bei hohem Feuchtigkeitsgehalt der Luft aufbewahrten Hydrogele ein höheres Emanierungsvermögen besaßen als die in vollkommen trockener Luft gealterten. Bei Eisenoxyd konnte das Einbringen des stark getrockneten Gels in eine feuchte Atmosphäre wieder das ursprüngliche Emanierungsvermögen herstellen. Die Wirkung der trockenen Luft ist bei Gelen wie Nickeloxyd beträchtlich stärker als bei Eisenoxyd. In einer Tabelle werden Resultate der Arbeit wiedergegeben. Wie der Autor bemerkt, kann man zur Zeit noch nichts Bestimmtes aus den Zahlen über die wirkliche Größe der Oberfläche aussagen. Zweifellos ergibt die Methode aber ein neues von anderen unabhängiges Verfahren, um gewisse Veränderungen der Gele, die auf der Oberfläche der Primärteilchen oder in den feinsten Kanälchen der Gele eintreten, festzustellen.

C. Grenzflächenerscheinungen.

30. Absorption, Adsorption und Sorption.

I. Grenzflächen homogener Körper.

A. Homogene feste Stoffe und Gase.

Bringen wir einen massiven festen Körper mit reiner, gasfreier Oberfläche in ein Gas, so können u. a. folgende Fälle eintreten: Entweder werden die Moleküle des Gases von der Oberfläche des festen Körpers sämtlich reflektiert, ohne in ihrer durchschnittlichen räumlichen Verteilung eine wesentliche Veränderung zu erleiden, oder sie werden von der Wand angezogen, so daß eine Konzentrationserhöhung der Moleküle in der Nähe der Wand eintritt¹, oder endlich ein Teil der Moleküle dringt in die Oberflächenschicht ein, gelangt in das Innere des festen Körpers, darin eine Art Lösung bildend.

Der erste Fall dürfte — wenn überhaupt — nur äußerst selten eintreten; der zweite ist überaus häufig und schon seit langem bekannt.

Diese Verdichtung eines Gases auf Oberflächen, die Adsorption, macht sich u. a. bemerkbar, wenn man Gefäße luftleer pumpen will; die letzten Gasreste lassen sich äußerst schwer entfernen, da sie mit großer Hartnäckigkeit auf den Glaswänden festgehalten werden. Die Adsorption wird der Gegenstand eingehender Erörterungen in den folgenden Kapiteln sein.

Der dritte Fall — das Durchdringen der Oberfläche und Eindringen in das Innere, Absorption — tritt bei massiven festen Körpern nur selten auffällig in Erscheinung. Die reine Lösung von Gasmolekülen in Flüssigkeiten ist zwar etwas ganz Gewöhnliches, feste Stoffe scheinen aber dem Eindringen von Gasmolekülen meist einen fast unüberwindlichen Widerstand entgegenzusetzen. Ein bekanntes Beispiel von fester Lösung ist die Auflösung von Wasserstoff in Palladium.

Es muß also unterschieden werden zwischen Adsorption, der Verdichtung der Moleküle auf Oberflächen, und Absorption, dem Eindringen derselben in das Innere des festen Stoffes.

Neben der Adsorption und der Absorption kommt als dritte, häufig auftretende Erscheinung die chemische Reaktion der Gasmoleküle mit den Molekülen oder Atomen der Oberfläche in Betracht: eine Silberplatte bekleidet

¹ Der außerdem mögliche Fall, daß die Moleküle von der Wand abgestoßen werden, ehe sie auf dieselbe auftreffen, so daß in der Nähe der Wand eine Konzentrationsverminderung entsteht, hat sich bisher nicht nachweisen lassen.

sich, in Joddämpfe gebracht, mit Jodsilber, Natrium, an der Luft mit Oxyd, Eisen rostet an feuchter Luft, Säuredämpfe greifen Metalle und Oxyde an unter Bildung chemischer Verbindungen an der Oberfläche der betreffenden Stoffe (Kap. 36).

Chemosorption. Diese Vorgänge, die als chemische Sorption oder Chemosorption bezeichnet werden sollen, dürfen mit der Adsorption nicht verwechselt werden: bei der Adsorption tritt eine bloße Verdichtung des Gases an der Oberfläche ein; die Moleküle des Gases wie des festen Stoffes bleiben ganz unverändert; durch Erwärmen und Evakuieren kann man die beiden Stoffe wieder relativ leicht voneinander trennen. Bei der Chemosorption bildet sich ein neuer Stoff unter Verbrauch der in Reaktion tretenden Moleküle.

Ob die chemische Reaktion vollständig verläuft oder nur an der Oberfläche des festen Stoffes, hängt außer von der Art der Reaktion, auch von der relativen Menge des Gases, der Dicke und Schutzwirkung, der durch die Reaktion entstandenen Schicht und der Dauer der Einwirkung ab. Es dürfte chemische Reaktionen geben, die nur auf die oberste Molekülschicht des festen Stoffes beschränkt sind. Vielleicht beruht die Passivität des Eisens und anderer Metalle auf solchen Reaktionen (s. auch Kap. 36).

B. Homogene Flüssigkeiten und Gase.

Adsorption ist selten. Bei Berührung von Gasen mit reinen Lösungsmitteln oder mit kristalloiden Lösungen tritt stets Absorption ein; Fälle von reiner Adsorption sind bisher wenig beobachtet worden¹. Reagiert das Gas nicht chemisch mit der Flüssigkeit, so gilt innerhalb weiter Konzentrationsgebiete das *Henrysche Gesetz*: die Konzentration des gelösten Gases in der Flüssigkeit ist bei konstanter Temperatur proportional dem Gasdruck.

Zwei Arten von Adsorption. Reagiert das Gas chemisch mit der Flüssigkeit (z. B. Kohlendioxyd mit Kalilauge), so gilt das *Henrysche Gesetz* nicht mehr, und es werden von der Flüssigkeit Gasmengen aufgenommen, die mit der Konzentration der Lösung an chemisch reagierender Substanz (KOH) wachsen. Ebenfalls unabhängig vom *Henryschen Gesetz* erfolgt die Gasaufnahme, falls Ionisation und Hydratbildung eine Rolle spielen, wie bei der Lösung von HCl in Wasser. Man macht in der Gasanalyse reichlich Gebrauch von diesen Reaktionen, um bestimmte Bestandteile aus einem Gasgemisch vollkommen zu entfernen, für die Kolloidchemie haben sie wenig Bedeutung.

C. Homogene feste Stoffe und Flüssigkeiten.

Flüssigkeits-hüllen. Wird ein fester Körper mit reiner Oberfläche in eine Flüssigkeit getaucht, in der er nicht löslich ist, so tritt Adsorption der Flüssigkeit ein, mit der wir stets zu rechnen haben. Es bilden sich um die festen Körper Flüssigkeits-hüllen, in denen die Moleküle wohl meist dichter zusammengedrängt sind als in den übrigen Teilen des flüssigen Stoffes. Über die Dicke dieser adsorbierten Schicht weiß man nicht viel; es ist aber wahrscheinlich, daß sie

¹ Bei Hg in Berührung mit Gasen findet reine Adsorption statt (*Freundlich*, 2. Aufl., S. 112.)

je nach der Natur der Stoffe verschieden sein wird. Die Lyophilie der Kolloide hängt damit zusammen.

Taucht der feste Körper in eine Lösung, so werden im allgemeinen alle Moleküllarten derselben adsorbiert, aber nicht notwendig in demselben Verhältnis, wie sie in der Lösung vorhanden sind. Sehr oft wird der in kleinerer Menge vorhandene gelöste Stoff stärker adsorbiert als das Lösungsmittel (positive Adsorption). Wird der gelöste Stoff schwächer adsorbiert als das Lösungsmittel, so tritt eine Konzentrationsverminderung an der Oberfläche ein (negative Adsorption).

Positive und negative Adsorption.

Taucht man den festen Körper zuerst in das reine Lösungsmittel und dann in die Lösung, so wird in solchen Fällen notwendig ein Teil des adsorbierten Lösungsmittels vom gelösten Stoff verdrängt. Auch Ionen können (als selbständige Moleküle) von festen Stoffen adsorbiert werden; häufig wird eine Ionenart stärker adsorbiert als die andere. In solchen Fällen erhält der eintauchende Körper eine positive oder negative Ladung, je nachdem die Kationen stärker adsorbiert werden als die Anionen, oder umgekehrt die Anionen stärker als die Kationen. (Beispiele: JAg in Jodkalium $[\text{K}^+ + \text{J}^-]$ adsorbiert stärker das J^- und wird negativ, in Silbernitrat $[\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-]$, wird es aber durch Aufnahme von Ag^+ positiv elektrisch.)

Ionen-adsorption.

Ein Eindringen des Lösungsmittels in die feste Substanz würde nur unter Veränderung der letzteren möglich sein. Bei Quellungsvorgängen dürfte Adsorption mit Adsorption gepaart eine Rolle spielen (s. Quellung); ein quellender Körper löst sich aber meist kolloid im Lösungsmittel, dieser Fall soll also hier nicht in Betracht gezogen werden.

Chemosorption kann bei Berührung fester homogener Stoffe mit Flüssigkeiten ebensogut eintreten wie bei Berührung mit Gasen. Sie spielt hier keine so große Rolle wie bei Gelöen und soll darum später betrachtet werden. Entsteht durch chemische Reaktion der Lösung oder eines ihrer Bestandteile mit der Oberfläche eines eintauchenden homogenen Körpers aus einem nicht dissoziierten Stoff ein dissoziierender, dessen eines Ion an der Oberfläche festgehalten wird, während das andere in der Flüssigkeit frei beweglich ist, so entstehen wie bei der Ionenadsorption elektrische Potentialdifferenzen an der Grenzfläche, die sich vielfach bemerkbar machen (Aufladung von Quarz durch Alkali, von basischen Oxyden durch Säuren, usw.).

Elektrische Aufladung durch Bildung dissoziierender Stoffe.

Man kann als wahrscheinlich hinstellen, daß häufig die aufladenden Wirkungen, die man früher der Adsorption von H^+ - oder OH^- -Ionen zugeschrieben hat, auf Chemosorption beruhen (s. Kap. 61).

II. Poröse Stoffe (und Gele) in Gasen und Flüssigkeiten.

A. Einleitung (Historisches).

Es ist zu erwarten, daß alle unter I, A—C gekennzeichneten Erscheinungen im Prinzip auch hier zur Geltung kommen, nur bedeutend modifiziert durch die beträchtliche Größe der Grenzfläche, welche auf die räumliche Diskontinuität der porösen Stoffe, insbesondere der Gele zurückzuführen ist. Man hat also auch hier zu rechnen mit Adsorption, Absorption und Chemosorption.

Aufsaugen von
Flüssigkeiten u.
Kondensation.

Die Porosität bedingt aber außerdem noch zwei echte Capillarwirkungen, die bisher nicht in Betracht gezogen wurden: Das Aufsaugen der Flüssigkeiten selbst durch den porösen Stoff und die Kondensation von Dämpfen, die bereits bei dem Einbringen eines feinstporigen Körpers in einem mit gesättigtem oder sogar ungesättigtem Dampf erfüllten Raum in den capillaren Poren oft eintritt und große Wichtigkeit besitzt bei der Beurteilung der Dampfdruck-Konzentrations-Isothermen. Diese beiden Vorgänge sind aber von einfacher Adsorption und Absorption sehr gut zu unterscheiden und sollten von ihr getrennt behandelt werden.

Das ganze Gebiet, das früher als Absorption zusammengefaßt wurde, umschließt, wie man sieht, eine Anzahl untereinander verschiedener Erscheinungen, und eine wissenschaftliche Behandlung derselben erfordert unbedingt zunächst eine Einteilung, an die sich dann erst erfolgreich die theoretische Behandlung der einzelnen Erscheinungsgebiete schließen kann.

Historisches.

Der erste Autor, der eine vorläufige Einteilung der Absorptionserscheinungen versucht hat, war *Frankenheim*¹. Er erkannte bereits 1835, daß die „Absorptionsvorgänge“ in porösen Stoffen von denjenigen in homogenen Flüssigkeiten weitgehend verschieden seien, und faßte jene unter dem Namen „Adsorption“, diese unter „Insorption“ zusammen. Zur „Adsorption“ rechnete er nicht nur die Verdichtung von Gasen in porösen Stoffen, sondern auch das Aufsaugen von Flüssigkeiten. Unter Insorption verstand er das, was man heute unter Absorption im engeren Sinne versteht. Diese Einteilung ist, wie man sieht, nicht sehr glücklich, denn das Einsaugen von Flüssigkeiten und die Adsorption von Gasen sind zwei verschiedene Vorgänge und sollten, wenn man schon eine Klassifikation durchführen will, voneinander getrennt werden. Tatsächlich ist die *Frankenheimsche* Einteilung auch vollständig in Vergessenheit geraten; die späteren Autoren gebrauchten weiter das Wort Absorption, behielten also den alten Klassenbegriff bei.

Erst in den achtziger Jahren taucht das Wort „Adsorption“ in der Literatur wieder auf; es wurde aber in einem weit engeren Sinne als von *Frankenheim*²

¹ *M. L. Frankenheim*: Die Lehre von der Kohäsion. Breslau 1835.

² *Heinr. Kayser*: Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur. I. Teil: Wiedem. Annalen 12, 526 (1881); 2. Teil: ibid. 14, 450 (1881).

S. 450, 451: „In dem ersten Teil dieser Arbeit habe ich die Verdichtung der Gase durch Kohle untersucht. Ich habe die Erscheinungen nach einem Vorschlage von Herrn *E. du Bois-Reymond* als „Adsorptionserscheinung“ bezeichnet, während sie gewöhnlich Absorption genannt und somit zusammengeworfen werden mit der Absorption der Gase durch Flüssigkeiten oder auch mit der Absorption der Wärme, des Lichts. Bei allen diesen Absorptionserscheinungen hat man es mit Vorgängen zu tun, welche sich in den Zwischenräumen der Moleküle des Körpers abspielen. Die Adsorptionserscheinungen dagegen gehen nicht zwischen den Molekülen, sondern an freien Körperflächen vor sich und sind durchaus nicht von der Größenordnung molekularer Abstände, wie die im folgenden anzugebenden Versuche gezeigt haben. Mir erscheint daher die Einführung eines besonderen Namens für die ihrem Wesen nach so anderen Vorgänge durchaus gerechtfertigt.“

Verfasser dankt Herrn *Wilh. Ostwald*, Großbothen, für den Hinweis auf *Kayser*, und Herrn *C. Runge*, Göttingen, für Erkundigungen bei der Familie *du Bois-Reymond*, welche schließlich auf *Frankenheim* führten.

gebraucht. Man verstand darunter im wesentlichen: Anreicherung von Gasen auf Oberflächen. Die weitgehende Analogie zwischen Gasen und gelösten Stoffen, die Gleichheit der hier gültigen Gesetze (*Boyle-van't Hoff*) brachte es mit sich, daß man auch die Aufnahme von Molekülen gelöster Stoffe aus Lösungen durch poröse Substanzen zur Adsorption zählte¹.

Auch auf die Aufnahme von Gasen und gelösten Stoffen durch Gele wurde die Bezeichnung Adsorption angewandt, obgleich vorsichtige Forscher wie *van Bemmelen* dieses Wort absichtlich vermeiden, um nicht zum Ausdruck zu bringen, daß es sich hier um eine reine Oberflächenwirkung handle.

In der Tat ist die Frage gerade bei Gelen besonders schwierig zu beantworten. Viele Forscher sahen und einige sehen noch heute die feineren Gele als homogene Phasen an. Die Absorption in Gelen würde dann als einfacher Lösungs- oder Verteilungsvorgang aufzufassen sein. Erst die Auffassung der Gele als heterogene Gebilde führte zu einer Anzahl schwer zu beantwortender Fragen und zunächst zu dem Problem, ob es sich hier um Adsorption auf Oberflächen oder um Lösung in der Gelsubstanz handle. *v. Bemmelen* ließ diese Frage offen²; er sah die Absorption in Gelen als einen besonderen Vorgang an, der weder mit dem Lösungsvorgang noch mit dem der Bildung einer chemischen Verbindung identisch sein konnte. Seine jahrelangen Versuche über die Aufnahme und Abgabe von Wasser und gelösten Stoffen durch Gele führte ihn zu dieser Überzeugung.

Ein Lösungsvorgang hätte nach dem *Henry'schen* Gesetz erfolgen sollen, die Untersuchung der Aufnahme von gelösten Stoffen führte aber zu einem quantitativ anderen Verlauf, der etwa durch die jetzt meist als Adsorptionsisotherme bezeichnete Gleichung und deren graphische Darstellung zum Ausdruck gebracht werden konnte.

Gegen das Vorhandensein chemischer Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen sprachen gleichfalls seine Untersuchungen; er hob mehrfach hervor, daß krystallisierte Hydrate von Eisenoxyd, Tonerde usw. sich ganz anders verhalten als Gele. Bei Gelen hätte man chemische Verbindungen nach kontinuierlich wechselnden Verhältnissen annehmen müssen, die von der Chemie nicht anerkannt werden³. — *van Bemmelen* ist hier wohl etwas zu weit gegangen; in ähnlichem Sinne haben sich viele seiner Zeitgenossen ausgesprochen, während andere wieder den rein chemischen Standpunkt vertraten, und so ist eine Streitfrage entstanden, auf die gleich zurückzukommen sein wird.

In der Tat beruht die Aufnahme vieler gelöster Stoffe durch Gele auf einer chemischen Reaktion (s. weiter unten). Auch in solchen Fällen folgt der quantitative Verlauf oft der Adsorptionsisotherme. Es wird deshalb gelegentlich die Mehrzahl aller Adsorptionserscheinungen als chemischer Vorgang angesehen, auch wenn nach den Lehren der Chemie chemische Reaktionen aus-

¹ *Wilhelm Ostwald*: Lehrbuch d. allg. Chemie; *Freundlich*: Kapillarchemie.

² oder befaßte sich nur in bestimmten Fällen mit ihr.

³ Wir werden sehen, daß sich die Annahme der Bildung chemischer Verbindungen nach konstanten Proportionen sehr wohl verträgt mit den Verhältnissen bei Gelen, wenn man in Betracht zieht, daß die betreffenden Verbindungen nur an der Oberfläche der Protone gebildet werden. Nur darf man nicht, wie es zuweilen geschieht, das der Bruttozusammensetzung entsprechende Substanzgemenge als chemische Verbindung ansehen.

geschlossen sind. Die Entwicklung dieser beiden extremen Anschauungen soll im folgenden kurz verfolgt werden.

Färberei und
Adsorption.

Vor einem Vierteljahrhundert hoffte man die Frage, ob die Färberei auf Lösung, chemischer Reaktion oder Adsorption beruhe, auf Grund der damaligen physikalisch-chemischen Kenntnisse durch das Studium des quantitativen Verlaufs der Aufnahme des gelösten Stoffes durch die Fasern entscheiden zu können. Im Falle der Lösung hätte die Aufnahme nach dem *Henry'schen* Satz, im Falle der chemischen Reaktion nach einer gebrochenen Linie erfolgen sollen. Die Untersuchung führte aber, ganz wie die *v. Bemmelen's*, zu einem quantitativen Verlauf, der sich durch die Adsorptionsisotherme annähernd darstellen ließ. Es war daher naheliegend, alle Vorgänge der Färberei (und analog andere Prozesse, wie die Aufnahme von Säuren durch basische Gele usw.) als Adsorption und nicht als chemische Reaktion aufzufassen, obgleich chemische Gesichtspunkte in bestimmten Fällen für das Vorhandensein chemischer Reaktionen sprachen. Forscher, welche in diesem oder in ähnlichem Sinne sich aussprachen, und deren Untersuchungen wir eine eingehende Kenntnis dieses Gebiets zu verdanken haben, waren u. a. *v. Georgievicz*, *W. Biltz*, *Freundlich*, *Walker* und *Appleyard*, *Wo. Ostwald*.

So sehr diese Auffassung als Vereinfachung eines komplizierten Gebiets zu begrüßen war, konnte sie auf die Dauer nicht befriedigen. Die wohl etwas zu weitgehende Verallgemeinerung führte zu einer Reaktion in entgegengesetztem Sinne, wie schon oben angedeutet wurde. Einzelne Forscher gehen sogar soweit, jede Adsorption als chemischen Vorgang anzusehen, der, wenn nicht auf Hauptvalenzen, so doch auf willkürlich angenommene Nebenvalenzen zurückgeführt wurde.

So hat der Versuch, für das ganze Gebiet eine einheitliche Erklärung zu geben, zu einander widersprechenden Ergebnissen geführt. Auch das Vertrauen in die Beweiskraft der Adsorptionsisotherme ging allmählich verloren.

Eine eingehende Untersuchung der hier kurz gestreiften Verhältnisse hat den Verfasser zu der Überzeugung geführt, daß die Streitfragen hauptsächlich darauf zurückzuführen sind, daß Theorien dieses umfangreichen Gebiets aufgestellt worden sind, ehe man eine Einteilung desselben auf Grund genaueren Studiums der qualitativen Verschiedenheiten der Einzelfälle geschaffen hatte. In der folgenden Einteilung ist der Verfasser bestrebt, bei möglichster Anpassung an den gegenwärtigen Sprachgebrauch die qualitativen Verschiedenheiten weitgehend zu berücksichtigen. Er hat sich dazu entschlossen, in der Hoffnung, die hier bestehenden Gegensätze mildern zu können.

B. Einteilung der Erscheinungen.

Es wird zweckmäßig sein, zunächst die Vorgänge an massiven Körpern in Erinnerung zu bringen.

Wir hatten in Teil I A—C unterschieden zwischen Vorgängen, die

1. unmittelbar an der Oberfläche eintreten und
2. solchen, bei welchen Eindringen in das Innere des homogenen Stoffes stattfindet (Absorption oder Lösung).

Die Vorgänge 1. lassen sich weiter einteilen in

- a) reine Adsorption, Austauschadsorption und
- b) chemische Sorption.

Diese Vorgänge werden bei porösen Körpern ebenso zu berücksichtigen sein, wie bei massiven.

Dazu kommen aber noch die oben erwähnten Capillarwirkungen, so das Eindringen von Flüssigkeiten in das Innere des porösen Stoffes. Diese Erscheinung wurde früher und auch jetzt noch ziemlich allgemein als Absorption, von *Frankenheim* aber als Adsorption bezeichnet.

Ebenso wie ein Gas vermag eine Flüssigkeit ein gegebenes Hohlraumvolumen auszufüllen. Es wird also bei der Aufnahme von Gasen oder Flüssigkeiten als wesentlicher Vorgang zunächst die einfache mechanische Erfüllung der Hohlräume des porösen Stoffes in Betracht kommen. Dabei sehen wir von allen Einflüssen der Porengröße und der Art und Entwicklung der inneren Hohlraumgrenzen ab.

Was nun weiterhin mit dem Gase oder der Flüssigkeit im Inneren des porösen Stoffes geschieht, hängt allerdings weitgehend von dem Charakter und der Entwicklung der jeweiligen Grenzflächen ab. Im wesentlichen kommen also, wenn chemische Reaktionen ausgeschlossen sind, hier die unter 1a erwähnten Vorgänge in Betracht.

Aus der Kombination der beiden Vorgänge (Ausfüllung der Hohlräume und Adsorption an den Wänden) erklärt sich eine Anzahl von bekannten Erscheinungen. So wird es erklärlich, daß das Innere eines porösen Körpers (Kohle, trockenes Gel der Kieselsäure usw.) ein mehrfach größeres Gasvolumen aufnimmt, als das Gesamtvolumen der Hohlräume des porösen Stoffes bei kleiner Oberflächenentwicklung aufnehmen würde. Desgleichen wird es verständlich, daß bei Flüssigkeiten (entsprechend ihrer geringfügigen Zusammendrückbarkeit) eine Verdichtung selbst bei großer Flächenentwicklung des porösen Stoffes nur in ganz geringem Maße eintritt, daß also das in den porösen Stoff eindringende Flüssigkeitsvolumen fast nur von der Größe des zur Verfügung stehenden Raumes, nicht aber von der Entwicklung der inneren Oberfläche oder des Porendurchmessers abhängig ist.

Als Adsorption wird man also nur die molekulare Anreicherung bezeichnen, die in der unmittelbaren Nähe der Grenzfläche eintritt und von deren Größe, nicht aber von der Größe des dem Gase oder der Flüssigkeit im ganzen im Inneren des porösen Stoffes zur Verfügung stehenden Raumes abhängt.

Die Adsorption ist also abhängig von der Größe der inneren Oberfläche, die Gesamtaufnahme einer Flüssigkeit, die im wesentlichen nur die Hohlräume ausfüllt, davon weitgehend unabhängig.

Diese Ausführungen sind von Wichtigkeit, weil die mechanische Aufnahme von Flüssigkeiten in Hohlräumen bisher wenig beachtet oder auch mit anderen Vorgängen kombiniert wurde. Vorgänge, bei welchen Quellung eintritt, die also unter Volumenzunahme des absorbierenden Stoffes eintreten, sollen gesondert betrachtet werden (s. Kap. 34).

Bezeichnen wir die Aufnahme von Gasen oder Flüssigkeiten in porösen Stoffen im Ganzen als Sorption in Erweiterung eines von *Mc.Bain* eingeführten Begriffes, so könnte eine Einteilung derselben in folgender Weise getroffen werden:

Sorption.

I. Vorgänge, die unmittelbar an der Oberfläche verlaufen.

a) Adsorption.

Anreicherung von Molekülen der Gase oder gelöster Stoffe, auch von Ionen an Grenzflächen oder an der Oberfläche der Primärteilchen (ohne chemische Reaktion).

α. Reine Adsorption,

wenn die von Gasen sorgfältig befreite reine Oberfläche mit einem Gas oder einer Flüssigkeit in Berührung gebracht wird.

1. Adsorption von Molekülen eines einheitlichen Stoffes.
2. Adsorption von Molekülen und Ionen aus Molekülgemischen resp. Lösungen (auch kolloiden Lösungen).

Wenn man die Betrachtung speziell auf den gelösten Stoff richtet, so kann man noch zwischen positiver und negativer Adsorption unterscheiden (vgl. S. 83):

aa) positive Adsorption
von Molekülen, von Kolloidteilchen;

bb) negative Adsorption.

β. Austauschadsorption,

wenn die mit fremden Molekülen bedeckte Oberfläche in einen Gasraum oder in eine Flüssigkeit gebracht wird. Beim Eintauchen eines gashaltigen porösen Stoffes in Flüssigkeiten werden die Moleküle derselben adsorbiert, während das an den Wänden des porösen Stoffes adsorbierte Gas entweicht. (SiO_2 -Gel in Wasser gebracht, gibt zuweilen ein Mehrfaches seines Volumens Gas ab, und zwar bei demselben Druck, bei welchem es mit Gas gesättigt wird.)

b) Chemische Sorption (Chemosorption).

Aufnahme von Molekülen oder Ionen an Oberflächen, wobei chemische Reaktion mit denselben eintritt und als Teilvorgang auch eine reine Adsorption beteiligt sein kann, gleichgültig, ob der Gesamtvorgang nach der Adsorptionsisotherme verläuft oder nicht (weil hier die jeweilige chemische Zusammensetzung, nicht der quantitative Verlauf das Wesentliche ist). Hierher gehören Reaktionen von verschiedenen Typen, z. B. Salz- bildung: Verdichtung von Joddämpfen auf Silber unter Bildung von AgJ , Wirkung von KOH auf Zinnsäuregel unter Stannatbildung auf der Oberfläche der Teilchen, Einwirkung von HCl auf das Gel des Eisenoxyds. Dann Substitutionsvorgänge: Einwirkung von KCl auf Calcium-Permutit, auf Ackererde u. a.

Alle diese Vorgänge sind viel leichter verständlich unter der Annahme, daß chemische Reaktionen an Oberflächen stattfinden, als allein unter dem Gesichtspunkt der polaren¹ Adsorption.

c) Elektrische Sorption (Elektrosorption).

In vielen Fällen auf a oder b zurückzuführen. Die gegenseitige Fällung von entgegengesetzt geladenen Ultramikronen, die Sorption von negativen Teilchen durch positiv geladene Gele, die Elektrolytfällung der kolloiden Metalle (aber nicht die der Oxyde) könnten hierher gerechnet werden.

¹ Vgl. *Freundlich*: Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 279.

II. Vorgänge, bei welchen der verdichtete Stoff in die Gelwände eindringt.

- a) Lösung des sorbierten Stoffes in den Gelwänden oder den obersten Schichten eines Körpers.
- b) Kinetischer Austausch nach *Paneth* (Kap. 38).

Von der Sorption werden zweckmäßig abgetrennt die

III. Kapillarwirkungen.

Vorgänge, die nicht unmittelbar an der Oberfläche der Kapillarwände, sondern in den Hohlräumen selbst vor sich gehen und auf die Oberflächenspannung der die Kapillaren benetzenden Flüssigkeitsschicht zurückzuführen sind, also als eigentliche Kapillarwirkungen anzusehen sind:

a) Aufsaugen von Flüssigkeiten in porösen Körpern, soweit sie nicht adsorbiert werden;

b) Verdichtung von Dämpfen zu Flüssigkeiten, welche nach ihrer Verdichtung die Hohlräume ausfüllen (Kondensation, Beispiel: Gel der Kieselsäure, III. u. IV. Aufl. Kap. 62).

Es wird sich als zweckmäßig erweisen, die unter III angeführten Fälle von der Sorption zu trennen¹ und zu einer besonderen Abteilung „Kapillarwirkungen“ zusammenzufassen.

Man wird gegen diese Einteilung vielleicht einwenden, daß sie verfrüht ist, da man ja in vielen Fällen noch nicht sagen kann, welchem von den Einteilungsgliedern eine gegebene Erscheinung angehört; häufig werden auch Adsorption und Chemosorption überlagert sein, und es könnte fraglich erscheinen, welcher Gruppe der Vorgang zuzuzählen sei. In solchen zweifelhaften Fällen wird man am besten von Sorption sprechen, schon um zum Ausdruck zu bringen, daß hier noch nicht alles aufgeklärt ist. — Andererseits gibt es typische Beispiele von Adsorption, bei welcher Chemosorption ausgeschlossen, feste Lösung sehr unwahrscheinlich ist (Argon und Xenon in Kohle); auch kennen wir Beispiele für rein chemische Sorption (z. B. Zinnsäure und KOH: die alkalische Reaktion des Kaliumhydroxydes sowie die saure der Zinnsäure verschwinden nach und nach; es liegt hier zweifellos Salzbildung vor wie in vielen anderen Fällen).

Die Lösung in der Gelsubstanz scheint nicht sehr häufig vorzukommen. Die Aufnahme von Farbstoffen, die als solche (Anionen und Kationen in äquivalenten Mengen) sorbiert werden, z. B. von Kongorot oder Benzopurpurin an Cellulose oder Nitrocellulose, Acetylcellulose usw. wird man unbedenklich als Adsorption und nicht als Lösungsvorgänge ansehen. Verfasser konnte an Ultrafiltern verschiedener Porengröße (aus Acetylcellulose) zeigen, daß die dichtesten, die den Farbstoff nicht eindringen ließen, auch nicht gefärbt werden, während weniger dichte Filter, die den Farbstoff eindringen ließen, sich auch waschecht damit anfärbten. Hier kann keine feste Lösung in der Gelsubstanz vorliegen, sonst hätte sich das dichteste Filter, welches Wasser ganz gut durchläßt, ebenfalls angefärbt. Andererseits sprechen chemische Gründe gegen eine Chemosorption (vgl. Kap. 25 S. 68).

¹ da sie sich gut von der Sorption unterscheiden lassen.

30 a. Weitere Unterscheidungsmerkmale.

I. Adsorptionsisotherme.

Als wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen Adsorption, chemischer Reaktion und fester Lösung wurde früher die Adsorptionsisotherme hingestellt.

Es gibt einfache Beispiele, bei denen eine chemische Reaktion ausgeschlossen ist, wie die Aufnahme von Gasen durch poröse Körper, mit denen sie nicht reagieren.

Hier zeigt die quantitative Untersuchung, daß der Verlauf der Aufnahme von Gasen usw. bei konstanter Temperatur zum Ausdruck gebracht werden kann durch eine Kurve (Adsorptionsisotherme), wie sie in Fig. 17 dargestellt ist; wenn man den Gasdruck oder die Konzentration des gelösten Stoffes als

Adsorptions-
isotherme.

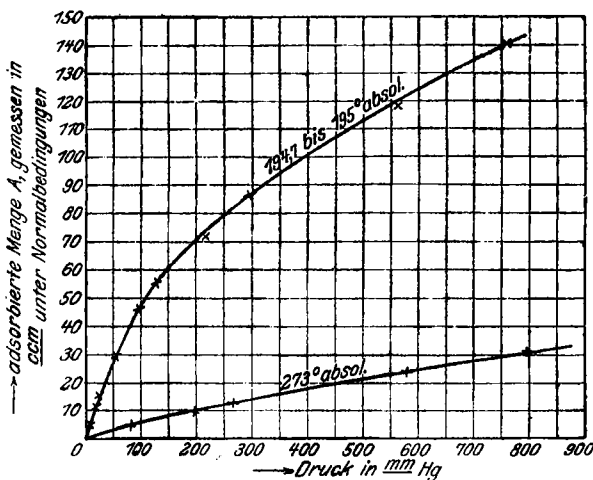


Fig. 17. Adsorption von Argon durch Kohle.

Abszissen (x) und die aufgenommenen Mengen als Ordinaten (y) aufträgt, so erhält man eine gegen die Abszissenachse konkave Kurve, deren Gesetz in den meisten Fällen annähernd durch die Formel:

$$(1) \quad y = K x^b$$

dargestellt werden kann, worin K und b Konstanten bedeuten; dabei liegt b in der Regel zwischen 0,1 und 0,8, während K stark variieren kann.

Bei der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten gilt bekanntlich der *Henrysche Satz*, der durch obige Formel ausgedrückt werden kann, wenn man $b = 1$ setzt.

Da also die Aufnahme von Gasen in Kohle usw. meist quantitativ anders verläuft als bei der Lösung, so hat man schon darin einen Grund für die Annahme, daß es sich nicht um eine Lösung des Gases in der Kohle usw. handelt, sondern um eine Anreicherung an der Oberfläche der Kohleteilchen oder allgemeiner an der Oberfläche der ultramikroskopischen Teilchen, die das Innere des porösen Körpers ausmachen. Ähnliche Betrachtungen gelten auch bezüglich der Aufnahme von in Flüssigkeiten gelösten Stoffen durch poröse Körper, Gele usw.; auch hier gilt annähernd in gewissen Grenzen die Beziehung $y = Kx^b$.

Der Verlauf der Isotherme läßt aber keine ganz einwandfreien Rückschlüsse auf den Vorgang selbst zu, weil die Verteilung von gelösten Stoffen nicht immer nach dem *Henryschen Satz* erfolgt, dieser vielmehr ein Grenzgesetz für verdünnte Gase und gelöste Stoffe bei mäßigen Konzentrationen darstellt, die

Verteilung also zuweilen auch nach der obigen Formel (1) erfolgt, worin b ähnliche Werte annehmen kann wie bei der Adsorption¹; ferner weil bei der Aufnahme von Gasen durch Kohle zuweilen $b = 1$ werden kann.

Auf Grund der Adsorptionsisotherme vermag man also nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob Adsorption oder Absorption vorliegt, und es wird daher erforderlich, andere Umstände zur Beurteilung der Frage heranzuziehen.

Bei der Aufnahme von Gasen durch poröse Stoffe, Kohle usw. ist es auch aus anderen Gründen unwahrscheinlich, daß diese auf Lösung in der Substanz der Adsorbentien beruht, und zwar 1. wegen der großen Langsamkeit, mit der die Diffusion in festen Körpern erfolgt; man müßte zur Einstellung des Gleichgewichts sehr lange warten, während dieselbe in der Regel sehr schnell erfolgt²; 2. weil die Auflösung eines Gases in festen Körpern mit Strukturänderung, d. h. Quellung der porösen Stoffe, verknüpft sein müßte, von der aber nichts zu bemerken ist. Endlich ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit in höchstem Maße von der Natur der Stoffe abhängt. Man müßte also erwarten, daß die Reihenfolge³, in der die Gase von Adsorbentien aufgenommen werden eine sprunghaft wechselnde wäre, wenn man Kohle durch Meerschäum oder durch das Gel der Kieselsäure ersetzt usw. Die Aufnahme der Gase durch Adsorptionsmittel erfolgt aber nach einer ganz anderen Gesetzmäßigkeit; sie wird im allgemeinen weniger beeinflusst durch Änderung der Zusammensetzung des Adsorbens als vielmehr durch die Natur der Gase derart, daß die am leichtesten komprimierbaren auch am stärksten verdichtet werden. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Löslichkeit in den verschiedenen Stoffen sich stets nach dieser Reihenfolge richten sollte; vielmehr erscheint es wahrscheinlich, daß, wie Arrhenius hervorhebt, diejenigen Moleküle, welche einander am stärksten anziehen, auch von Fremdkörpern, wie Kohle usw., stärker angezogen werden als andere.

Gründe gegen die Annahme von fester Lösung.

Sprechen diese Umstände bei der schnellen Gasverdichtung sehr gegen die Vermutung einer Absorption, so ist in der Existenz der affinen Adsorptionskurven ein weiterer Grund gegen die Annahme von echten Lösungen gegeben. Als affine Adsorptionskurven bezeichnet W. Mecklenburg⁴ solche Kurven, von denen die eine (die abgeleitete) aus der anderen (der Einheitskurve) durch Multiplikation der Ordinaten mit dem Faktor f hervorgeht. f ist die Konstante der abgeleiteten Kurve. Die Existenz der affinen Adsorptionskurven spricht in der Tat sehr dafür, daß es sich hier um Vorgänge an der Oberfläche der Gelteilchen handelt, um Vorgänge, die der Größe der Oberfläche proportional sind.

Affine Adsorptionskurven.

¹ Z. B. bei der Verteilung von Valeriansäure zwischen Benzin und konz. Schwefelsäure nach Gurwitsch, ferner bei der Löslichkeit von Schwefeldioxyd in geschmolzenem Kupfer nach Sieverts u. a. m.

² Ausnahmen sind beobachtet worden, doch in diesen kann man auf feste Lösung schließen (vgl. Freundlich: Kapillarchemie).

³ geordnet nach der Menge, in der die Gase von Kohle bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur aufgenommen werden.

⁴ W. Mecklenburg: Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 609 (1913).

Denken wir uns je 1 g eines Stoffes als feines Pulver von der Oberfläche F und denselben Stoff noch weiter verkleinert, so daß die Oberfläche (z. B. durch Zerreiben¹⁾ $2 F$ wird, dann ist vorauszusehen, daß auf dieser durch reine Adsorption die doppelte Menge Gas verdichtet wird, während durch Lösung nur die gleiche Menge Substanz aufgenommen würde wie von dem größeren Pulver, vorausgesetzt, daß die Löslichkeit des Gases im Pulver durch das Zerreiben nicht verändert wird. Eine derartige Abhängigkeit der Löslichkeit vom Feinheitsgrade ist aber bisher nicht nachgewiesen worden. Sollte eine solche bestehen, so würde sie zweifellos einem anderen Gesetz folgen als dem der affinen Adsorptionskurven.

Definition von
Mecklenburg.

Dieselbe Betrachtung gilt für die Aufnahme von krystalloid gelösten Stoffen durch Kohle, Gele u. dgl. In der Tat sind affine Adsorptionskurven mehrfach beobachtet worden, und *Mecklenburg* definiert daher als Adsorption eine nicht nur von der Natur, sondern auch von der Größe der Grenzfläche abhängige Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen².

Die Feststellung der affinen Kurven ist daher als Beweis für Adsorption im Sinne von *Mecklenburg* anzusehen. Sie gibt aber noch keine Entscheidung darüber, ob der Vorgang in einer reinen Verdichtung der Moleküle auf einer Oberfläche oder in einer chemischen Reaktion an den Molekülen der Oberfläche des Adsorbens besteht.

Bei der rasch erfolgenden Verdichtung von Gasen, die keinerlei Verwandtschaft zum Substrat haben (Argon, Krypton, Xenon usw. auf Kohle) hat man zweifellos Fälle von reiner Adsorption; anders liegen die Verhältnisse vielfach im Verhalten von Gelen gegenüber krystalloiden Lösungen.

II. Gele.

Besondere Wichtigkeit für die Kolloidchemie besitzt die Aufnahme von gelösten Stoffen durch Gele oder allgemein durch Ultramikronen. Sie spielt nicht nur eine große Rolle in der analytischen Chemie, sondern auch in der Biologie und Technik. Die Färberei und Gerberei sind allgemein bekannte Beispiele dafür.

Vorgänge bei
der Aufnahme
von gelösten
Stoffen in Gelen.

Hier sind auch die vielumstrittenen Fragen aufgetaucht, die in Kap. 111 der III. Aufl. näher behandelt wurden: beruht die Aufnahme der Farbstoffe, der Gerbstoffe durch Fasern und Haut auf Adsorption, Lösung oder chemischer Reaktion? Obgleich eine einheitliche Erklärung schon im Interesse des Unterrichts sehr wünschenswert wäre, muß doch schon hier betont werden, daß dieselbe nicht durchführbar ist und daß diese Fragen von Fall zu Fall entschieden werden müssen.

¹ Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei erwähnt, daß man bei feinporösen Stoffen, wie Holzkohle, Gel der Kieselsäure usw., durch Zerreiben eine solche Vergrößerung der Oberfläche der Primärteilchen, auf die es hier ankommt, nicht leicht wird herbeiführen können.

² Sowohl die von ihm untersuchte Sorption der Phosphorsäure durch Zinnsäuregel wie die Adsorption von arseniger Säure durch kolloides Eisenoxyd (*Biltz*) führen zu affinen Adsorptionskurven. (Vgl. auch „Kurzes Lehrbuch der Chemie“ von *Mecklenburg*. Braunschweig 1919, S. 186 u. 2. Aufl. 1924, S. 190.)

Ähnliches gilt auch von der Adsorption krystalloid gelöster Stoffe durch anorganische Gele (arsenige Säure durch Eisenoxyd usw.). Zwar gilt auch hier die Adsorptionsisotherme, aber sie ist noch weniger beweisend als bei der Gasadsorption.

Beim sog. Basenaustausch z. B. erfolgt ein Vorgang, den man im allgemeinen durchaus als chemisch ansehen müßte, nämlich die Substitution eines Kations durch ein anderes, gleichfalls nach der Adsorptionsisotherme, wie *Wiegner* gezeigt hat. In der Feststellung affiner Adsorptionskurven hat man ein Mittel, zu beweisen, daß es sich um Vorgänge an der Oberfläche handelt, aber noch keine Möglichkeit, zu prüfen, ob einfache Verdichtung der Moleküle oder chemische Reaktion an der Oberfläche erfolgt ist.

Verfasser hält es für das Zweckmäßigste, in allen Fällen, in denen echte chemische Reaktionen bekannt oder auf Grund der Erfahrungen in der Chemie vorauszusehen sind, auch das tatsächliche Eintreten derselben anzunehmen. Daß der quantitative Verlauf ein ganz anderer ist als bei Bildung krystallisierter chemischer Verbindungen, ist nicht verwunderlich, da es sich ja hier zunächst nur um Reaktionen auf Oberflächen der Primärteilchen handelt, also um verzögert oder gar um unvollständig verlaufende chemische Reaktionen.

Beispiele für Adsorption aus Lösungen, bei denen sicher keine chemische Reaktion erfolgt, sind zahlreich aufgefunden worden; es genügt, einige derselben anzuführen: Die Anreicherung von Fettsäuren und Seifen und schaumbildenden Substanzen auf freien Oberflächen oder an poröser Kohle. Häufig werden einzelne Ionen stärker adsorbiert als andere und geben zur Aufladung unelektrischer Teilchen Veranlassung (J' oder Ag' an AgJ [s. Kap. 67 und die Erklärung von *Fajans*] Oleationen an Tonteilchen u. a.¹). Hier sind keine chemischen Reaktionen anzunehmen, wohl aber in vielen anderen Fällen von Sorption, auf die *Suida*, *L. Michaelis* und *P. Rona*, *Wedekind* u. a. hingewiesen haben.

III. Chemische Vorgänge an der Oberfläche.

Michaelis und *Rona*² machen insbesondere auf die Bedeutung der Verunreinigungen der Adsorbentien aufmerksam, die häufig „Austauschadsorption“ von Ionen (also chemische Substitutionsvorgänge) herbeiführen; sie gehen aber gewiß zu weit, wenn sie meinen, daß reine Oxyde vom Charakter der Säure- und Basenanhydride, welche wirklich wasserunlöslich sind, überhaupt keine Farbstoffe in meßbaren Mengen adsorbieren (S. 76 der zitierten Abhandlung). Es muß hier berücksichtigt werden, daß die betreffenden Stoffe ziemlich grobteilig sind, also nur eine kleine spezifische Oberfläche besitzen. Auch an anderer Stelle wird den Gelstrukturen vielleicht nicht genügend Rechnung getragen: Die geringe Adsorptionsfähigkeit der Kohle für Kolloidteilchen kann darin ihren Grund haben, daß die letzteren überhaupt nicht in die Kohle einzudringen vermögen, ähnlich wie dies Kap. 25 bezüglich der Benzopurpurinmoleküle und der Ultrafilter auseinandergesetzt wurde.

Einfluß
von Ver-
unreinigungen.

¹ Dissert. *Engelmann*, Göttingen 1922.

² *Michaelis* und *Rona*: *Biochem. Zeitschr.* 91, 57 und 84 (1919).

Wahrscheinliche Salz-
bildung auf Grenz-
flächen.

Eine sehr beachtenswerte Zusammenstellung der auf die Bindung organischer Farbstoffe durch anorganische Substrate bezüglichen Literatur nebst zahlreichen eigenen Versuchen ist von *H. Rheinboldt* und *E. Wedekind*¹ gegeben worden. Aus den zusammenfassenden Ergebnissen seien folgende Sätze der beiden Autoren zitiert (S. 187): „Insbesondere werden Substrate von saurem oder basischem Charakter nur von basischen resp. sauren Farbstoffen waschecht angefärbt. Abweichende Beobachtungen von dieser Regel müssen erklärt werden durch die verschiedenen Arbeitsmethoden der Autoren, von denen die einen die Farbstoffaufnahme durch Restbestimmung der ungebundenen Farbstoffmengen ermitteln, die anderen die Anfärbung der Substrate selbst nach dem Auswaschen beobachten. Farbstoffentnahme aus der Lösung (= Adsorption) ist aber nicht gleichbedeutend mit Anfärbung; als solche kann nur die gegen Auswaschen beständige Farbstoffbindung bezeichnet werden.“ Ferner: „Als übereinstimmendes Ergebnis unserer Versuchsreihen ergab sich, daß solche Substrate, die von basischen Farbstoffen waschecht gefärbt werden, saure Farbstoffe nicht binden, und umgekehrt. Diese Regel gilt nicht nur für Oxyde von chemisch mehr oder weniger ausgeprägten basischen oder saurem Charakter (SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , BeO , ZnO , MgO , PbO), sondern auch für Sulfide (As_2S_3 , Sb_2S_3 , CdS) und Chloride (AgCl).“ Allerdings fanden die Verfasser selbst Ausnahmen.

Diese Resultate, die sich auf eine große Zahl von sehr verschieden hergestellten (z. T. weitgehend gereinigten) Präparaten stützen und mit Erfahrungen übereinstimmen, die Verfasser selbst schon vor Jahren gemacht hat, enthalten einen guten Beitrag zur Systematik der Sorptionserscheinungen; im Gegensatz zu *Rheinboldt* und *Wedekind* möchte Verfasser sie aber nicht auf Wirkung der Gittervalenzen zurückführen, sondern auf gewöhnliche chemische Reaktionen, die an der Oberfläche der Primärteilchen der Gele vor sich gehen. Die Substitutionsvorgänge (eines sauren Farbstoffes durch den andern) stehen gleichfalls in Einklang mit dieser Betrachtungsweise.

Man kann natürlich die betreffenden Vorgänge unter Verzichtleistung auf speziell chemische Vorstellungen mit *Pelet-Jolivet* unter dem Gesichtspunkte der Adsorption elektrisch geladener Teilchen betrachten und damit ein größeres Gebiet einheitlich erklären. Diese Betrachtung stößt aber, wie *Rheinboldt* und *Wedekind* hervorheben, auf Schwierigkeiten, sobald man sich über die häufig auftretenden spezifischen Wirkungen Rechenschaft geben will. Auch würden zur Erklärung der positiven Ladung der basischen und der negativen Ladung der sauren Oxyde doch wieder chemische Gesichtspunkte herangezogen werden müssen. (Vgl. Theorie der Peptisation. Kap. 61.)

Bevor einige Beispiele für chemische Oberflächenreaktionen gegeben werden, sei vorausgeschickt, daß die chemische Betrachtungsweise nur dann wirklichen Nutzen gewähren kann, wenn sie weitgehend spezialisiert ist. Es sei darum im folgenden nur das Eisenoxydgel als Beispiel herangezogen.

In der folgenden Übersicht sollen einige Symbole angeführt werden, die sowohl die elektrische Aufladung von Eisenoxydgel wie auch die „Adsorption“

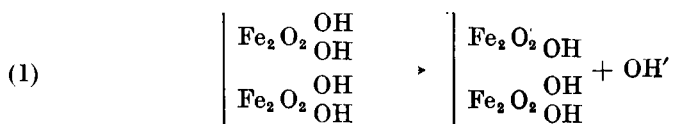
¹ *H. Rheinboldt* und *E. Wedekind*: Kolloidchem. Beihefte 17, 118 bis 188 (1923).

von Farbstoffkationen unter Annahme von einfachen, nach stöchiometrischen Verhältnissen (allerdings nur an der Oberfläche der Teilchen) verlaufenden Reaktionen zu veranschaulichen bestimmt sind.

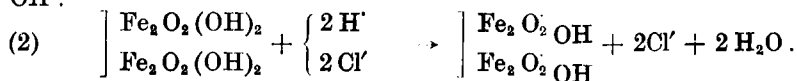
Das Symbol $[\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2]$ soll andeuten, daß die Oberfläche des Teilchens mit Molekülen eines reaktionsfähigen Eisenoxydhydrats bedeckt ist. Der Einfachheit halber wurde für dieses die Formel FeOOH (oder $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$) angenommen. Man kann ebensogut die Reaktionen unter Annahme eines anderen Hydrats (z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$) veranschaulichen; auch können die Protone selbst aus Fe_2O_3 bestehen, das unter dem Einflusse des Wassers oder der Reagenzien nur oberflächlich hydratisiert ist.

Beispiele für
Chemosorption.

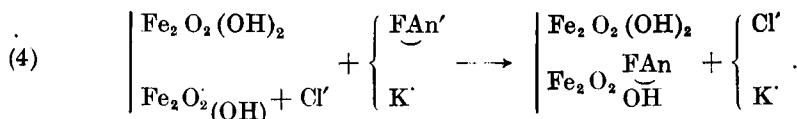
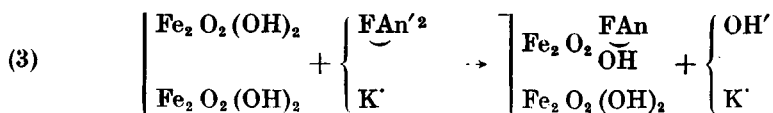
Übersicht einiger Oberflächenreaktionen.



Schwach positive Aufladung des Ferioxydgels durch Abdissoziieren von OH' .



Stärkere Aufladung durch Bildung eines basischen Salzes an der Oberfläche. Vorstufe der Peptisation. Die $2 \text{Cl}'$ (abdissoziiert, aber elektrostatisch angezogen) sind im äußeren Teil der Doppelschicht enthalten. — Die Ladung könnte auch durch Adsorption von H' (also ohne chemische Reaktion) erklärt werden, dann bleiben aber die Reaktionen des durch Peptisation entstehenden Hydrosols unerklärt¹.



Anfärbung von Eisenoxydgel durch saure Farbstoffe. Berücksichtigt man nicht die chemische Reaktion, so erscheint der Vorgang als Ionenadsorption oder auch als einfache Adsorption der Farbstoffe, falls das in der Flüssigkeit zurückbleibende KOH oder KCl übersehen wird. Man könnte die Vorgänge (3) und (4) auch als Austauschadsorption auffassen, damit ist aber für das Verständnis kaum etwas gewonnen.

¹ Siehe z. B. Lottermoser: Zeitschr. f. Elektrochemie 30, 391 (1924).

² FAn' bedeutet: Farbstoffanionen, z. B. von Methylorange, Naphtholgelb usw.

Vorteile der
chemischen
Betrachtung.

Derartige Reaktionsgleichungen gewähren den großen Vorteil, daß sie neue Erscheinungen auf bekannte Stoffe und Reaktionen der Chemie zurückführen und erlauben, eine große Zahl von Erscheinungen auf Grund der chemischen Kenntnisse vorauszusagen, ohne daß es nötig wäre, hypothetische chemische Verbindungen nach dem Schema $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x (\text{H}_2\text{O})_y$ oder $[(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n \text{Fe}] \text{Cl}_3$ usw. aufzustellen. Derartige „Verbindungen“ nach unbestimmten Verhältnissen hat schon *Berthollet* seinerzeit angenommen; er ist aber bekanntlich im Streit mit *Proust* und dessen Anhängern unterlegen. Seither erkennt die Chemie nur Verbindungen nach konstanten Proportionen, nach stöchiometrischen einheitlichen Verhältnissen an und rechnet Vereinigungen zweier oder mehrerer Stoffe nach unbestimmten (variablen) Verhältnissen zu den Gemengen, Mischungen, Lösungen, neuerdings auch eine bestimmte Gruppe davon zu Kolloidverbindungen („Adsorptionsverbindungen“). Dementsprechend sind auch die Kräfte, welche solche Vereinigungen (wie Absorption, Adsorption usw. herbeiführen) im allgemeinen nicht zu den chemischen zu zählen, und Verfasser hält es aus diesem Grunde und aus Gründen der Systematik für unsachgemäß, chemische Valenzen und Nebenvalenzen als Ursache der reinen Adsorption, der Kondensation von Gasen, der Krystallisation von Argon (s. Fußnote 2), von Parafinkohlenwasserstoffen (und ähnlichen indifferenten Stoffen) anzunehmen.

Notwendigkeit
einer
Sonderung

Das Symbol $\text{JFe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ soll zum Ausdruck bringen, daß die Verbindung $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ ¹ oder FeOOH an der Teilchenoberfläche sich befindet, aber nicht als Bestandteil eines Moleküls von bestimmter Zusammensetzung und von unbestimmt hohem Molekulargewicht. Über die Art der Kräfte, welche die Moleküle der betreffenden Verbindung an der Teilchenoberfläche festhält, ist hier keine Voraussetzung gemacht; man kann die Vereinigung der verschiedenen Bestandteile auf Adsorption, Adhäsion, unter Umständen auch auf Nebenvalenzen und „Gittervalenzen“² zurückführen.

Mit der obigen Betrachtungsweise werden die Erfahrungen der Chemie für das Verständnis von Reaktionen bei Kolloiden nutzbringend verwendet, unter gleichzeitiger Ausschaltung der Annahme unbewiesener chemischer Verbindungen nach beliebigen Proportionen.

Jodierte Silber-
platten und
Subhaloide.

Um das Gesagte noch deutlicher zu machen, sei hier an die jodierten Silberplatten erinnert, die in der Daguerrotypie einst eine ausgedehnte Anwendung gefunden haben. Es wird kaum einen Chemiker geben, der eine solche Platte als Riesenmolekül einer chemischen Verbindung $\text{Ag}_n (\text{AgJ})_m$ ansehen würde; ebensowenig ist es aber statthaft, ultramikroskopische Silberpartikelchen eines mit wenig Jod behandelten kolloiden Silbers als Subhaloide, als Moleküle von der

¹ In der Natur als Göthit vorkommend. Entsprechende basische Chloride und Sulfate sind gleichfalls bekannt. So *Rousseaus* Salz $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{Fe}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ und das unlösliche basische Sulfat.

² Daß die letzten nicht notwendig chemische Valenzen sind, geht u. a. aus der Existenz des krystallisierten Argon hervor; nähme man bei diesem chemische Valenzen (z. B. *Werners* Nebenvalenzen) als Ursache der Krystallbildung an, so hätte man die Argonkrystalle als chemische Verbindungen von der allgemeinen Formel A_n anzusehen und, da jeder Einzelwert für n einer bestimmten Verbindung entspricht, eine Unzahl von allotropen Modifikationen des erstarrten Edelgases anzunehmen.

Zusammensetzung $\text{Ag}_n(\text{AgJ})_m$, anzusehen, oder allgemein: die durch chemische Reaktion oberflächlich veränderten Ultramikronen eines Gels oder Sols als chemische Verbindungen von der Zusammensetzung, welche etwa bei der Analyse des Trockenrückstands gefunden wird.

Diese Dinge mußte Verfasser so ausführlich besprechen, weil neuerdings vielfach in angedeutetem Sinne gegen die Lehren der Chemie und gegen bessere auf Grund eingehender Studien gewonnene Erkenntnis verstoßen wird.

Oben wurde ein Beispiel dafür gegeben, wie man die Sorption von Säuren oder von sauren Farbstoffen an basischen Oxyden auf chemische Reaktionen an Oberflächen zurückführen kann. Ähnliche Reaktionen zwischen Basen und sauren Oxyden sollen in Kap. 61 erläutert werden. Diese Betrachtungsweise ist in vielen Fällen sehr nutzbringend; sie kann aber keineswegs allgemein angewandt werden. Der Versuch, die elektrische Ladung und die Kolloidreaktionen des kolloiden Goldes Au_F (III. Aufl. Kap. 40) unter der Annahme von chemischen Verbindungen des Goldes an der Teilchenoberfläche erklären zu wollen, würde, als mit der Erfahrung und gelegentlich mit den Lehren der Chemie in Widerspruch stehend, verfehlt sein¹.

IV. Kolloidreaktionen, die nur schwer oder nicht auf chemische Reaktionen zurückgeführt werden können.

Auch bei anderen kolloiden Metallen und Sulfiden macht die Einführung der chemischen Betrachtungsweise Schwierigkeiten. Bei Sulfiden könnte man etwa noch Hydrosulfide an der Teilchenoberfläche annehmen, der Umstand aber, daß die Elektrolytfällung der Sulfide und auch der genügend reinen kolloiden Metalle eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung und wenig Spezifisches zeigt, läßt es zweckmäßig erscheinen, die Ladung und Entladung der Teilchen unter physikalischen Gesichtspunkten, etwa unter dem der Ionenadsorption zu betrachten, wie dies *Freundlich* schon lange getan hat. (Vgl. Kap. 78.)

Die hochspezifischen Schutzwirkungen hydrophiler Kolloide gegen kolloides Gold und andere lyophobe Kolloide, wie sie sich bei Bestimmung der Goldzahl (III A. Kap. 44) zu erkennen geben, würden zu einer chemischen Betrachtungsweise einladen; einer solchen stehen aber nicht nur die bekannte chemische Indifferenz des Goldes, sondern auch der Umstand im Wege, daß die Schutzwirkungen nicht nur von der Natur der zerteilten Substanzen, sondern auch von der Teilchengröße des Edelmetalls abhängen².

Wenn man die Schutzwirkungen auf Adsorption zurückführen will, so ist in Betracht zu ziehen, daß diese Adsorption durchaus spezifisch ist, sie hängt aber trotzdem mit keiner der sonst bekannten Eigenschaften oder mit der chemischen Zusammensetzung der betreffenden Schutzkolloide in ersichtlicher Weise zusammen.

¹ Wohl aber kann die von *Thiessen* entdeckte Ammonempfindlichkeit des Goldhydrosols Au_p (Zeitschr. f. anorg. Chem. **134**, 357 [1924]) auf solche an der Goldoberfläche adsorbierte Goldverbindungen zurückgeführt werden.

² Vgl. III. Aufl. u. *Prosch*, Zeitschr. d. deutsch. Öl- u. Fettind. **42**, H. 26–30 (1922).

Die Erfahrung, daß chemisch ähnliche Stoffe eine ganz verschiedene Schutzwirkung und Stoffe, die ganz verschiedenen Verbindungstypen angehören, fast die gleiche Wirkung ausüben können, läßt jetzt schon erkennen, daß die für die Schutzwirkungen obwaltenden Gesetzmäßigkeiten ganz anderer Art sein werden als die der Reaktionen der Chemie, welche auf Grund der chemischen Analogie vorausgesagt werden können. Dieser neue, auf experimenteller Grundlage aufgebaute Zweig der Naturwissenschaft wird demnach ähnlich wie die Immunochemie ein eigenartiges, durchaus selbständiges Gepräge aufweisen.

Es sei hier nochmals hervorgehoben, daß der Versuch, eine Kolloidreaktion als chemische Reaktion zu erklären, den Autor dieser Hypothese verpflichtet, genau anzugeben, welche der bekannten chemischen Reaktionen gemeint ist, oder, falls es sich um eine neue Reaktion handeln sollte, die entsprechenden Stoffe soweit zu charakterisieren, wie das von Fachleuten der Chemie gefordert wird.

Kann dieser Forderung nicht entsprochen werden, wie bei vielen der eben-erwähnten Schutzwirkungen, so ist mit der Behauptung, es liegen chemische Reaktionen vor, für die Chemie nichts gewonnen, auch wenn man sie auf unbekannte Nebenvalenzen zurückführen wollte. Aus diesen Gründen ist es zweckmäßig, solche Reaktionen als besondere Kolloidreaktionen von den chemischen abzutrennen.

Auch bei der Färbung von Substraten zeigen sich mancherlei Erscheinungen, die nicht oder nur gezwungen auf chemische Reaktionen zurückgeführt werden können.

Kolloides Gold z. B. färbt das Gel der Tonerde und auch gebeizte Faser intensiv rot¹. Neuerdings zeigte *R. Haller*², daß Färbungen von Baumwolle und Wolle mit Suspensionen von Indigo, Alizarin und Pararot erzielt werden können, und er konnte die Partikeln des Farbstoffes auf der Faser nachweisen.

Der genannte Autor³ beschreibt auch zahlreiche Beobachtungen, welche es ihm wahrscheinlich erscheinen lassen, daß echte Adsorption bei Färbungen eine größere Rolle spielt als chemische Reaktion. In der Tat sprechen viele der von dem genannten Autor gemachten Beobachtungen zugunsten seiner Auffassung, und lassen sich auf chemischer Grundlage nur schwer deuten. Also auch bei der Färberei spielt Adsorption neben chemischer Reaktion zweifellos eine wichtige Rolle, und erst eingehende Studien werden eine einwandfreie Entscheidung der Fragen im Einzelnen ermöglichen.

31. Theorien der Adsorption.

Eine genauere Prüfung der S. 90 erwähnten Adsorptionsisotherme beweist, daß sie auch für die typischen Fälle der Adsorption nicht ganz zutreffend ist; die Diagramme der logarithmierten Gleichung (1) zeigen nicht, wie es die

¹ *Zsigmondy*: Verhandl. d. Ges. d. Naturfreunde u. Ärzte, 73. Vers. Hamburg 1901, S. 171. *W. Biltz*: Nachr. d. Kgl. Ges. d. W. zu Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1904, S. 18 bis 32; Ber. 37, 1095—1116 (1904).

² *R. Haller*: Koll.-Zeitschr. 33, 306 (1923).

³ *R. Haller*: Koll.-Zeitschr. 27, 30 (1920), 22, 113 (1918).

Gleichung fordert, Gerade, sondern Linien, deren Neigungswinkel gegen die log. x-Achse verschiedene Werte annimmt¹. Der Exponent b ist (selbst bei der Adsorption eines bestimmten Gases durch ein bestimmtes Adsorbens) nicht konstant, sondern bei niederen Drucken meist 1 und bei höheren kleiner als 1. Zudem tritt bei höheren Konzentrationen Sättigung ein. Die theoretische Behandlung des Gegenstands muß diesen Umständen Rechnung tragen.

*H. Freundlich*¹ diskutiert die Adsorption in Zusammenhang mit dem *Gibbs*-schen Theorem, wonach Stoffe, die die Oberflächenspannung stark erniedrigen, sich auch an der Oberfläche anreichern müssen.

Svante Arrhenius hat zuerst auf den Zusammenhang zwischen der Größe a der Gleichung von *van der Waals* und der Adsorbierbarkeit der Gase bei der reinen Adsorption aufmerksam gemacht². Auch die neueren Theorien von *Eucken*³, *Polanyi*⁴, *Langmuir*⁵ und *Williams*⁶ betrachten die Gasadsorption als Folge der Oberflächenanziehung auf Moleküle; ebenso die Theorie von *Richard Lorenz* und *Landé*⁷.

Da dieser Gegenstand noch diskutiert wird und in der zweiten Auflage von *Freundlich*s Kapillarchemie eingehender behandelt wurde, so kann Verfasser sich hier sehr kurz fassen.

Die Theorien von *Polanyi*, *Eucken* u. a. Forschern betrachten die Möglichkeit mehrerer Molekülschichten, die von *Langmuir* hauptsächlich die einfache Moleküllage auf der Oberfläche. *Langmuir*s Untersuchungen sind sehr beachtenswert; er geht aber sicher zu weit, wenn er alle Adsorption, Kondensation, Lösung usw. auf die Wirkung chemischer Valenzen zurückführen und die Vorgänge als chemische ansehen will; das heißt, den Lehren der Chemie Gewalt antun.

Lorenz und *Landé* haben in genauerer Fortführung eines Gedankens von *Debye*⁸ eine Formel abgeleitet für die Konzentration eines Gases in Abhängigkeit von der adsorbierenden Oberfläche, ausgehend von der Vorstellung, daß die adsorbierten Gasmoleküle elektrische Dipole sind und das Adsorbens als Leiter betrachtet werden kann. Sie berechneten die den verschiedenen Lagen der Dipole entsprechende Energie nach der Methode der elektrischen Bilder. Durch Anwendung des *Maxwellschen* Verteilungsgesetzes bezüglich der verschiedenen Stellungen der Dipole konnte so von ihnen abgeleitet werden: 1. eine Formel über die Konzentration des Gases in verschiedenen Höhen (allgemeines Höhenverteilungsgesetz, Formel 6 der Abhandlung); 2. die Formel der Adsorptionsisotherme; 3. eine Formel über die Adsorptionswärmen, letztere in Übereinstimmung mit *Eucken*.

¹ Vgl. z. B. *Freundlich*, Kapillarchemie, 2. Auflage, S. 152.

² Vgl. die 3. und 4. Auflage dieses Buches, S. 90 und 91.

³ *Eucken*, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **16**, 345 (1914).

⁴ *Polanyi*, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **16**, S. 1012 (1914), **18**, S. 55 (1916). Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 370 (1920); ferner *Berenyi*: Zeitschr. f. phys. Chemie **94**, 628 (1920).

⁵ *Langmuir*: Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **40**, 1361 (1918).

⁶ *Williams*: Proc. Roy. Soc. Edinb. **38**, 23 (1918); **39**, 48 (1919); Proc. Roy. Soc. London **96 A**, 287, 298 (1919).

⁷ *Lorenz* und *Landé*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **125**, 47 (1922).

⁸ *P. Debye*: Physica **1**, 262 (1921).

Bei der Adsorption gelöster Stoffe in Flüssigkeiten ist die Adsorption des Lösungsmittels mit zu berücksichtigen, die eingehend von *M. A. Williams*¹, später auch von anderen Forschern näher untersucht wurde². Die Adsorption des Lösungsmittels bringt es mit sich, daß die Adsorptionsisothermen bei zwei miteinander vollkommen mischbaren Flüssigkeiten ein Maximum durchlaufen, sich dann gegen die Abszissenachse senken, diese zuweilen durchschneiden und so in das Gebiet der „negativen Adsorption“ gelangen (Fig. 18). Es sind noch wenige Fälle derartiger vollständiger Sorptionskurven untersucht. Die Adsorptionsisotherme (Gleichung 1) vermag hier höchstens einen Teil der Kurve darzustellen. Für gewöhnlich reicht aber die Löslichkeit des zu adsorbierenden Stoffes im Lösungsmittel nicht aus, um in das Gebiet des Maximums und des absteigenden Kurvenastes zu gelangen.

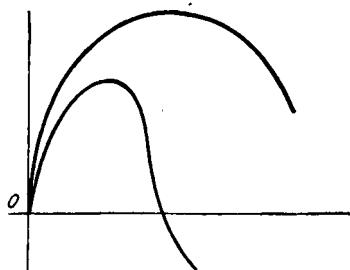


Fig. 18.

Den Gegenstand der noch in vollem Fluß befindlichen Diskussionen auf diesem Gebiet bilden Fragen nach der zweckmäßigen Berechnung und Darstellung der Versuchsergebnisse und Fragen nach der Natur der bei der Adsorption in Betracht kommenden Kräfte, z. B. die Frage, ob die Adsorption überhaupt (oder die elektrische) allgemein auf chemische Reaktionen (auf Gittervalenzen) zurückgeführt werden soll³.

Hier sei verwiesen auf die Ausführungen auf S. 86, worin die Notwendigkeit einer Einteilung des Erscheinungsgebiets betont wird.

32. Kondensation von Dämpfen.

a) In Gelen.

Von der Adsorption leicht zu unterscheiden ist die Kondensation von Dämpfen in feinporigen Körpern. Die Aufnahme von Dämpfen in feinporigen Körpern, trockenen Gelen usw. ist besonders eingehend von *van Bemmelen* studiert worden. Die durch viele Jahre fortgesetzten Untersuchungen haben, insbesondere am Gel der Kieselsäure, ein reiches Beobachtungsmaterial ergeben, das dem Verfasser bei Aufstellung seiner Kapillartheorie dieser Erscheinungen sehr wertvoll gewesen ist (vgl. III. u. IV. Aufl., Kap. 62).

Die Kondensation von Dämpfen zu Flüssigkeiten erfolgt nicht nur bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts der betreffenden Flüssigkeiten, son-

¹ *Williams*: Medd. Nobelinstitut (2) Nr. 27 (1913).

² *Bror Gustaver (Gustavson)*: Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 385 (1916); Koll.-Zeitschr. **31**, 358 (1922). Inaug.-Dissert. Stockholm und Kolloidchem. Beihefte **15**, Heft 8/12. *Wo. Ostwald* und *R. Izaguirre*: Koll.-Zeitschr. **30**, 279 (1922); **32**, 57 (1923). *G. C. Schmidt*: Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 687 (1910); **78**, 667 (1912); **83**, 674 (1923). *Dora Schmidt-Walter*: Koll.-Zeitschr. **14**, 242 (1914).

³ Vgl. außer den in Kap. 31 u. 38 zitierten Abhandlungen: *H. Euler*: Die Chemie der Enzyme. München u. Wiesbaden 1920. *J. M. Kolthoff*: Die Elektroadsorption als rein chemische Erscheinung. Koll.-Zeitschr. **30**, 35 (1922). *Wo. Ostwald*: Koll.-Zeitschr. **30**, 254 (1922).

dem auch über demselben, falls nur die Capillarwände von der betreffenden Flüssigkeit benetzt werden und die Poren des Xerogels¹ fein genug sind. Dieser Fall ist wohl zum ersten Male eingehender auf Veranlassung des Verfassers von Patrik² am Gel der Kieselsäure untersucht worden. Die Kondensation wird bemerkbar an einem steilen Anstieg der Kurve (Fig. 19), falls man die Abszissen und Ordinaten so bezeichnet wie gewöhnlich bei Darstellung der Adsorptionsisotherme. In der von van Bemmelen bevorzugten Darstellung (Fig. 14a, S. 74) erscheint sie als Kurvenstück des Hysteresisgebiets O_1O_2 .

b) Auf glatten Oberflächen.

Nach der Theorie von Polanyi bildet jedes adsorbierte Gas unterhalb der kritischen Temperatur auf einer vollständig benetzbaren Oberfläche ein wenn auch sehr dünnes Flüssigkeitshäutchen, dessen Dicke mit abnehmender Temperatur wächst, aber stets begrenzt und sehr dünn ist. Erst bei einem Dampfdruck oberhalb des Drucks des gesättigten Dampfes würden sich beliebige Flüssigkeitsmengen auf einer ebenen oder konvexen Fläche niederschlagen können³.

Bei nicht benetzbaren Oberflächen werden sich jedoch keine Flüssigkeitshäutchen bilden, sondern es wird nur Gas, aber in weit geringeren Mengen, verdichtet, ebenso wie bei Gasen oberhalb der kritischen Temperatur. Die Adsorption wird also durch die Benetzbarkeit beeinflusst, welche aber zweifellos in vielen Fällen in hohem Maße abhängig ist von der Reinheit der Oberfläche. Fettige Stoffe oder, wie es scheint, ganz allgemein auch das Vorhandensein einer adsorbierten Gasschicht beeinträchtigen die Benetzbarkeit durch Wasser und andere Flüssigkeiten. Diese überaus häufig vorkommenden Gasschichten spielen in vielen Fällen eine wichtige Rolle.

Einige derselben seien hier erwähnt.

Die Gasschichten spielen eine Rolle bei der Ausbreitung von Flüssigkeiten und der Benetzung von Pulvern durch Wasser usw.; bei Mosers Hauchbildern⁴; bei der Verdichtung von Wasserdampf in Kohle und anderen Gelen, auf Glaswolle usw.

Die hier in Betracht gezogenen Verhältnisse müssen bei der Deutung von Dampfspannungskonzentrationsdiagrammen ebenso berücksichtigt werden⁵, wie die eventuelle Anwesenheit von löslichen Verunreinigungen im Gel, welche Störungen in entgegengesetztem Sinne veranlassen.

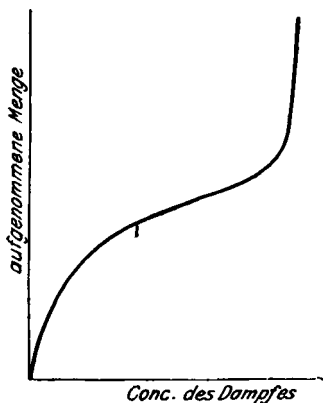


Fig. 19.

¹ Xerogele sind feinporige Trockenrückstände von gallertigen Gelen.

² W. Patrik: Inaug.-Dissert. Göttingen. 1914.

³ Bei sehr engen Hohlräumen tritt hingegen der unter a) erläuterte Fall ein: Kondensation in Capillaren schon unter dem Sättigungspunkt bis zu ihrer völligen Füllung.

⁴ Waidele: Poggend. Annalen 59, 255 (1843).

⁵ Bror Gustaver: loc. cit.

In nahem Zusammenhange mit der Kondensation von ungesättigten Dämpfen stehen die Dinge, welche in den folgenden zwei Kapiteln behandelt werden sollen, wenn sie auch ganz anderen Gebieten der Kolloidchemie angehören: Die Flüssigkeitshüllen um die Ultramikronen der kolloiden Lösungen und die Phänomene der Quellung. Wenn auch die spezifischen Einflüsse hier eine größere Rolle spielen als bei der Kondensation in Hohlräumen, so dürfte allen eine gemeinsame Ursache zugrunde liegen: die Anziehung zwischen den Molekülen der Oberfläche und den Flüssigkeitsmolekülen. Bei der Kondensation in Hohlräumen handelt es sich um Verdichtung von Molekülen in einem starren, unveränderlichen System; bei der Quellung dagegen um Lockerung des Zusammenhanges von Kolloidmolekeln oder Protonen und Eindringen der Flüssigkeit in neu geschaffene Zwischenräume, ein Vorgang, der in seinen ersten Stadien mit überraschend großen Energieäußerungen verknüpft ist.

33. Flüssigkeitshüllen.

Zahlreiche Erfahrungstatsachen haben allgemein zur Überzeugung geführt, daß die Körper bei ihrer Auflösung sich mit Flüssigkeitsmolekülen vereinigen, die sowohl chemisch gebunden wie auch durch Dipolwirkung oder Adsorption festgehalten sein können. In dieser Bindung von Flüssigkeitsmolekülen, speziell von Wasser, liegt nach Auffassung neuerer Forscher¹ auch die Ursache der Auflösung von Substanzen, besonders der Elektrolyte, Die Eigentümlichkeiten der Leitfähigkeit, Überführung, Viskosität usw. der Elektrolytlösungen haben Material für die oben erwähnte Annahme gegeben. Obgleich die Forschungen auf diesem Gebiete noch keineswegs zu abschließenden Resultaten geführt haben, so dürfen dieselben hier nicht vollständig übergangen werden².

Die Untersuchungen haben u. a. ergeben, daß in der Regel mehr Wasser gebunden wird, als gewöhnlichen Hydraten entspricht.

Es muß überhaupt betont werden, daß der Ausdruck „Hydratation“ und ebenso „Solvatation“ nicht zweckmäßig gewählt ist, weil man unter Hydraten isolierbare Verbindungen bestimmter Zusammensetzung nach stöchiometrischen Verhältnissen versteht und die erwähnten Ausdrücke zu der Vorstellung führen könnten, daß es sich bei Auflösung wässriger Salze in Wasser nur um Bildung solcher Krystallhydrate oder Solvate handelte.

¹ *F. Kohlrausch* (1903); *W. R. Bunsfield*: Zeitschr. f. phys. Chemie **53**, 259 (1905); *H. C. Jones*: ibid. **74**, 337 (1910); *Riesefeld*, *Remy*: ibid. **89**, 481 (1915); *Wo. Ostwald*: Koll.-Zeitschr. **9**, 189 (1911); vgl. bez. der Literaturangaben insbesondere *Dhar*: Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 57 (1914).

² Vgl. z. B. das Kapitel „Hydratation der Ionen“ in *Nernst*: Theoretische Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 440. Wer sich für den Gegenstand näher interessiert, wird die neue Literatur in *R. Frickes* übersichtlicher Zusammenstellung [Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 161 bis 181 (1922)] finden, worin auch die theoretischen Erörterungen von *R. Lorenz*, *Born*, *v. Hevesy* und *Fajans* besprochen sind. Vgl. ferner *S. Askenasy*: Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 58, 106 und 358 (1922); *Richard Lorenz*: Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Leipzig 1922.

Da die Hydratation der gewöhnlichen Elektrolytionen nicht in das Gebiet der Kolloidchemie gehört, begnüge ich mich mit diesen Hinweisen. Vgl. auch Anm. 2 auf S. 98 d. III. Aufl. d. Buches.

Nach dem Urteil der Mehrzahl der Forscher werden aber viel größere Flüssigkeitsmengen gebunden, so daß man besser die Vorstellung von Wasserhüllen oder Flüssigkeitshüllen aufrecht erhält. Daß die einfache Hydratbildung nicht zur Bildung einer kolloidalen Lösung ausreicht, kann man an dem Beispiel des gebrannten Kalks sehen, der sich zwar in Wasser sofort in Calciumoxydhydrat unter Bildung von Kalkmilch verwandelt, aber keineswegs eine hydrophile, kolloide Lösung des betreffenden Hydrats gibt.

Eine eingehende Untersuchung über die durch Assoziation gebildeten Molekularkomplexe hat *P. Lenard* durchgeführt¹. *Lenard* geht von der Tatsache aus, daß elektrische Ladungen an der Flüssigkeitsoberfläche nicht flüchtig sind und schließt daraus auf die komplexe Beschaffenheit der Ladungsträger, die, von einer Anzahl Flüssigkeitsmoleküle umgeben, ein nicht flüchtiges „komplexes Molekül“ darstellen. Das Nichtabdampfen solcher größerer Molekularkomplexe aus der Flüssigkeit erklärt sich aus den großen Molekularkräften, mit welchen sie in die Flüssigkeit gezogen werden. Auch unelektrische, nicht flüchtige Moleküle sind nach *Lenard* mit Flüssigkeitsmolekülen assoziiert.

„Komplexe Moleküle“.

Die Gesetze des osmotischen Druckes, der Dampfdruckerniedrigung, die komplizierten Erscheinungen der Wasserfallelektrizität, ferner das Ladungsgesetz von *Coehn* und andere, von *Coehn* und seinen Mitarbeitern näher studierte Erscheinungen, sowie auch die der beginnenden Nebelbildung werden unter diesen Grundannahmen einer neuen Ableitung und Betrachtung unterzogen, die zum Teil zu überraschend einfachen und mit der Erfahrung übereinstimmenden Resultaten führt².

Bezüglich der Hydrokolloide ist die Annahme, daß Quellung und Auflösung auf Ausbildung einer Wasserhülle um die Ultramikronen beruhe, schon längst von *Nägeli* gemacht worden. Auch andere Forscher, wie *van Bemmelen*, haben sich dieser Auffassung angeschlossen, so auch *Lagergren*. *Freundlich* sieht die die Ultramikronen umgebenden Wasserhüllen als Träger des inneren Teils der elektrischen Doppelschicht an.

Flüssigkeits-
hüllen bei
Kolloiden.

¹ Sitzungsbericht d. Heidelberger Akad. d. Wissensch. 1914, 27. bis 29. Abhandlung.

² Die Dampfkondensation tritt auf ungeladenen wie auch auf geladenen Amikronen ein. Die ersteren sind nach *Lenard* (Probleme komplexer Moleküle, Teil III, Heidelberg 1914, Winters Verlag) Molekularkomplexe in festem Verband und nicht Flüssigkeitströpfchen; die letzteren sind Flüssigkeitströpfchen mit erheblich größeren Dimensionen als die ersteren. Auch diese geladenen Träger besitzen zunächst eine nur minimale Dampfspannung; auf ihnen kondensiert sich der Flüssigkeitsdampf auch in ungesättigten Dämpfen. Bei weiterer Kondensation in übersättigtem Dampf wächst die Dampfspannung zu einem Maximum und ändert sich darüber hinaus bis zur Tension $p_1 = p_0$, wobei p_0 die der ebenen Oberfläche bedeutet. Aus Versuchen von *Pribram* berechnet *Lenard* auch die Träger- und Kernradien. Für die elektrisch geladenen Kerne ergibt sich ein größerer Radius ($S = 7$ bis $9 \cdot 10^{-8}$ cm) als für die unelektrischen ($S = 4,5$ bis $4,6 \cdot 10^{-8}$ cm). Auch die der maximalen Dampfspannung entsprechenden Trägerradien sind etwas größer ($R_m = 14$ bis $19 \cdot 10^{-8}$ cm) als die der ungeladenen ($R_m = 11$ bis $14 \cdot 10^{-8}$ cm). Bezüglich der Oberflächenspannung wäre noch zu erwähnen, daß dieselbe bei sehr kleinen aus wenigen normalen Flüssigkeitsmolekülen bestehenden Tröpfchen kleiner ist als die normale; dagegen ist sie bei Flüssigkeitshüllen um die Kerne größer als die normale Oberflächenspannung (III, S. 53, Anm. 85).

Für die Existenz von Flüssigkeitshüllen bei Kolloiden spricht auch die beim Lösungsvorgange eintretende Volumkontraktion. Damit im Zusammenhang steht die Tatsache, daß das Volumen einer kolloiden Lösung kleiner ist als die Summe der Volumina von gelöster Substanz und Lösungsmittel. Dieses Verhalten ist, wie *Wintgen*¹ gezeigt hat auch bei typischen hydrophoben Kolloiden wie Arsensulfid zu beobachten; da bei diesen die Annahme einer chemischen Bindung des Wassers unwahrscheinlich ist, so wird man nicht umhin können, einer physikalischen Erklärung der Kontraktion gegenüber der chemischen den Vorzug zu geben. Eine solche bietet sich zunächst in der Annahme, daß der gelöste Stoff beim Lösungsvorgang eine Volumverminderung erleide. Wie aber *Kruyt*² wahrscheinlich gemacht hat, reicht diese Volumkontraktion nicht aus, um die beobachteten Effekte zu erklären.

Wir sind vielmehr genötigt, an eine Verdichtung des Lösungsmittels zu denken. Dementsprechend muß man sich vorstellen, daß die kolloid gelösten Teilchen von Adsorptionshüllen des Lösungsmittels umgeben sind, in denen die Dichte des Lösungsmittels von innen nach außen abnimmt, eine Vorstellung, die übrigens schon *van Bemmelen*³ beim Gel der Kieselsäure zum Ausdruck gebracht hat⁴.

Wir müssen annehmen, daß die Flüssigkeitshüllen von den Ultramikronen verschiedener Kolloide verschieden fest gebunden werden. Dafür spricht schon der sehr verschiedene Wassergehalt der aus den Hydrosolen sich abscheidenden gallertigen Niederschläge. Bei hydrophilen Kolloiden wie Eiweiß, Gelatine, sind größere und schwerer durchbrechbare Wasserhüllen anzunehmen, wie bei lösungsfremden hydrophoben (z. B. kolloides Gold). Darauf beruht zweifellos die größere Beständigkeit der ersteren bei Elektrolytzusatz und umgekehrt die geringere der letzteren und nicht auf der besonderen Teilchengröße (Suspensionsähnlichkeit) der hydrophoben Kolloide.

Man wird annehmen müssen, daß das an den Teilchen der hydrophilen Kolloide anhaftende Wasser nicht nur chemisch gebundenes Hydratwasser, sondern in seiner Hauptmenge als Adsorptions- oder Adhäsionswasser vorhanden ist.

Durch Untersuchung an Agarhydrosolen haben *Kruyt* und *de Jong*⁵ gezeigt, daß zwei Einflüsse die Eigenschaften dieses Sols bestimmen: Die Wasserhüllen der Teilchen bedingen hauptsächlich die Lyophilie des Hydrosols, und die elektrischen Ladungen beteiligen sich an der Viscosität.

Nimmt man den Teilchen die Wasserhüllen durch Zusatz von Alkohol, so erhält man ein „Suspensoid“ mit gut sichtbaren Primärteilchen, nimmt man ihnen die elektrische Ladung (durch Zusatz von Spuren von Elektrolyten), so

¹ *R. Wintgen*: Kolloidchem. Beihefte **1**, 251 bis 282 (1915).

² *H. R. Kruyt*: Koll.-Zeitschr. **20**, 239 bis 242 (1917).

³ *van Bemmelen*: Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 305 (1896).

⁴ Sehr sorgfältige Messungen der Volumkontraktion an verschiedenen Kolloiden sind neuerdings von *R. Wintgen* gemacht worden. Derselbe konnte auch zeigen, daß die Kurve für das spezifische Volumen aller von ihm untersuchten Hydrosole anfangs geradlinig, und zwar stärker geneigt zur (die Konzentration der Kolloidlösungen darstellenden) Abszissenachse verläuft, als dem additiven Verhalten entspricht; er konnte auch an Messungen von *Rodewald* und *Frank* an Stärke zeigen, daß sie in der Kurve für die höchsten Konzentrationsgebiete mündet. In diesem Falle muß auch eine Kontraktion des Kolloids angenommen werden. (Sitzungsberichte der Chem. Abt. d. Niederrh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde **1914**, S. 25 bis 27.

⁵ *H. R. Kruyt* und *G. H. de Jong*: Zeitschr. f. phys. Chemie **100**, 250 (1921).

verringert sich die Viscosität, das Sol behält aber seine lyophilen Eigenschaften und die ultramikroskopische Klarheit.

Der Alkoholzusatz bewirkt keine Teilchenaggregation, sondern macht die Teilchen durch Änderung des Brechungsexponentenverhältnisses sichtbar. Auch *Kruyt* ist der Ansicht, daß die Flüssigkeitshülle und nicht die molekulare Zerteilung als wesentliche Ursache der Hydrophilie in Betracht kommt.

Es existieren Tatsachen, welche dafür sprechen, daß die Flüssigkeitshüllen nicht nur von Kolloid zu Kolloid variieren, sondern daß sie auch bei ein und demselben Kolloid verschieden sind, je nach der Stärke der elektrischen Ladung. *Wolfgang Pauli* hat bei Eiweiß gefunden, daß die elektrische Aufladung der Teilchen sowohl Viscositätserhöhung wie Erhöhung der Beständigkeit der Hydrosole gegen Koagulationsmittel wie Alkohol bedingt. Beides spricht für eine Vermehrung der Wasserbindung in den Flüssigkeitshüllen um die Eiweißteilchen. Einfluß der
Ladung auf die
Wasserbindung.

Wir haben also hier dieselbe Erscheinung wie bei den Flüssigkeits- und Gasen: Elektrische Ladung bedingt Vermehrung des gebundenen Wassers. Auch bei elektrolytempfindlichen lyophoben Kolloiden muß man wohl eine — wenn auch wenig beständige — Wasserhülle um die elektrisch geladenen Teilchen annehmen. Diese die elektrische Doppelschicht enthaltenden Flüssigkeitshüllen bedingen ja die Beständigkeit der elektrisch geladenen irreversiblen Hydrosole; ferner spricht für die obige Annahme die Tatsache, daß die innere Reibung vieler Hydrosole, wie z. B. des kolloiden Silbers, durch Elektrolytzusätze, die entladend wirken, herabgesetzt wird¹.

34. Quellung.

Wie die Gallertstrukturen hat auch das Problem der Quellung seit langem die Biologen beschäftigt: *Carl Ludwig* (1849), *Nägeli*, *Bütschli*, *Hugo de Vries*, *Reinke* haben sich neben anderen Forschern damit befaßt.

Als charakteristische Merkmale der Quellung sind hervorzuheben: Aufnahme von Flüssigkeit in das Innere des quellbaren Körpers unter Volumzunahme², Festigkeitsabnahme und Zunahme der Elastizitätsgrenzen. Merkmale.

Dadurch unterscheidet sich die Quellung scharf von der Flüssigkeitsaufnahme poröser Stoffe, wie sie beim Gel der Kieselsäure näher charakterisiert wird.

Die Trockenrückstände irresolubler Kolloide quellen meist nicht in gewöhnlichen Lösungsmitteln, wohl aber zuweilen in Flüssigkeiten, die chemisch auf sie einwirken und die sie unter Bildung chemischer Verbindungen auflösen, falls das lösende Reagens im Überschuß vorhanden ist.

Dagegen trifft man Quellung ganz allgemein an bei reversiblen Kolloiden, selbst bei kristallisierten Kolloiden (Eiweißarten u. dgl. m.).

¹ *H. W. Woudstra*: Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 619 (1908).

² Bezogen auf das Volumen des quellenden Körpers; indem Wasser in ihn eindringt, nimmt sein Volumen zu, aber wegen der Kontraktion nicht ganz so stark, als dem Volumen des aufgenommenen Wassers entsprechen würde.

Die Quellung ist entweder begrenzt (Gelatine in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur) oder scheinbar unbegrenzt, indem allmählich vollständige Mischung von Lösungsmittel und Kolloid eintritt. Die resultierende Lösung ist aber nicht als molekulare Zerteilung des gelösten Stoffes anzusehen, sondern besteht meist aus ultramikroskopischen Aggregaten, die sich auf mehrfache Weise zu erkennen geben.

Quellung als
„feste Lösung“.

Mehrere Forscher sehen die gequollenen Kolloide als feste Lösungen von Flüssigkeiten in der Kolloidsubstanz an; 1916 hat *Katz* in einer umfangreichen Untersuchung dieser Auffassung zahlreiche Stützen gegeben. Wie bei der Löslichkeit ist die Flüssigkeitsaufnahme durchaus spezifisch, von der Natur der Körper abhängig; so quillt Gelatine in Wasser, nicht aber in Toluol, Benzol usw., Kautschuk sehr stark in Benzol, nicht merklich in Wasser usw.

Sogar der quantitative Verlauf ist ein ganz analoger wie bei konzentrierten, flüssigen Lösungen; auf die diesbezüglichen Messungen werden wir zurück-

kommen. Man muß sich trotzdem hüten, die Vorgänge als wesensgleich hinzustellen und eine Identität derselben voraussetzen. Diese ist schon deshalb nicht vorhanden, weil bei der Quellung die Moleküle und Ultramikronen nicht wie in Flüssigkeiten frei (unabhängig voneinander) beweglich sind, sondern noch einen gewissen Zusammenhalt bewahren, die Verteilung also unmöglich die gleiche sein

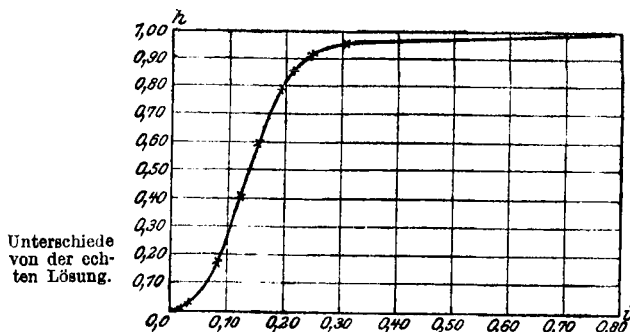


Fig. 20.

kann wie bei Flüssigkeitgemischen, wo Diffusion beider Komponenten ungehindert stattfindet; ferner, weil die quellenden Kolloide, selbst wenn es zur kolloiden Lösung kommt, meist nicht in Einzelmoleküle zerfallen.

Bei der echten Lösung sind die Dampfdruck-Konzentrations-Isothermen vollkommen reversibel, bei der Quellung zeigt sich meist (wie auch bei der Wasseraufnahme durch poröse Stoffe) eine mehr oder minder beträchtliche Hysteresis.

Quellungs-
gesetze.

Aus den sehr umfangreichen Untersuchungen von *J. R. Katz*¹ ergibt sich, daß (wenn man die Hysteresis durch Mittelbildung eliminiert) die Gesetzmäßigkeiten der Quellung bei den verschiedensten Substanzen sich durch recht einfache, in ihrer äußeren Gestalt übereinstimmende Kurven darstellen lassen. Die allgemeinen Gesetze sind nach *Katz* die folgenden:

„Die hygrometrischen Linien² haben überall eine charakteristische S-förmige Gestalt. — Die Quellungswärme ist immer stark positiv und läßt sich in ihrer Abhängigkeit vom Quellungsgrade durch eine rechtwinklige Hyperbel gut darstellen. — Die Volumkontraktion ist immer stark positiv, und ihre Abhängigkeit

¹ *J. R. Katz*: Die Gesetze der Quellung. Dresden und Leipzig 1916.

² Dampfdruck-Konzentrations-Isothermen.

vom Quellungsgrade läßt sich gleichfalls durch eine rechtwinklige Hyperbel darstellen. — Das Verhältnis von Volumkontraktion und Wärmetönung ist bei verschiedenartigen quellbaren Körpern von der gleichen Größenordnung, und zwar liegt es bei allen zwischen den Grenzen $10 \cdot 10^{-4}$ und $32 \cdot 10^{-4}$ ccm/Kal.

Als Beispiel seien die Kurven für Nuclein, eines nach *Katz* begrenzt quellbaren Körpers, angeführt. Fig. 20 zeigt die hygrometrische Linie (Dampfdruck-Konzentrations-Isotherme), worin i den „Quellungsgrad“, d. h. die von 1 g trockener Substanz im „Gleichgewicht“ aufgenommene Wassermenge (in Gramm), bedeutet; h ist die relative Dampfspannung, bezogen auf die Tension des Wassers = 1, d. h. die als Bruchteil der Maximalspannung des reinen Wassers gemessene Dampftension.

Fig. 21 gibt die Quellungswärme in Abhängigkeit vom Quellungsgrad, d. h. die in Calorien ausgedrückte Wärmemenge, die entwickelt wird, wenn 1 g des trockenen Körpers i g Wasser aufnimmt.

Fig. 22 stellt die Volumkontraktion bei der Wasseraufnahme dar.

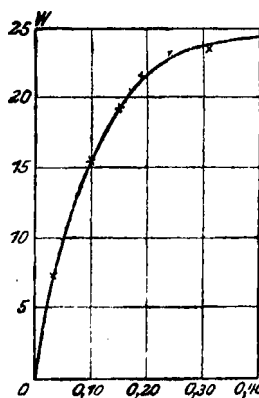


Fig. 21.

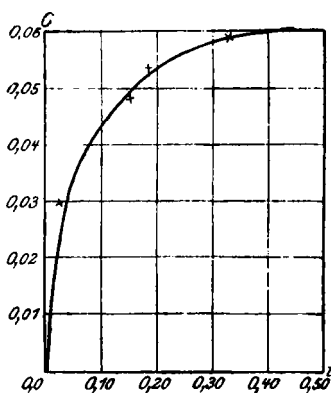


Fig. 22.

Das Volum des gequollenen Körpers setzt sich nur annähernd additiv aus den Volumen der Komponenten zusammen. Stets tritt eine kleine Kontraktion ein, so daß der gequollene Körper ein etwas kleineres Volum besitzt als die beiden Komponenten zusammen. In Fig. 22 bedeutet C die Volumkontraktion, d. h. die Volumverkleinerung in Kubikzentimetern, die auftritt, wenn 1 g des trockenen quellbaren Körpers i g Wasser aufnimmt.

Bei Untersuchung zahlreicher anderer Kolloide hat *Katz* ähnliche Kurven erhalten wie bei Nuclein und gelangt so zu den oben ausgesprochenen Gesetzen der Quellung. Dabei ist zu bemerken, daß es sich allerdings wegen Eliminierung der Hysteresis zum Teil um eine vereinfachte Darstellung der wirklichen Gesetze handelt, ferner daß diese annähernden Gesetzmäßigkeiten ein weiteres Gebiet umfassen als das der Quellung allein; denn *Katz* hat auch ein gealtertes Gel der Kieselsäure (ein typisches Beispiel eines porösen, in Wasser nicht quellenden Körpers) mit aufgenommen, und auch hier findet er die „Gesetze der Quellung“ in bezug auf Wasseraufnahme und Wärmetönung bestätigt.

Ferner ergibt sich eine weitgehende qualitative Übereinstimmung mit der Bildung konz. Lösungen (z. B. von Wasser in Schwefelsäure, in Phosphorsäure usw.), sowie auch mit der von dieser in vielen Richtungen gänzlich

abweichenden Adsorption. In der Tat findet *Katz* die Gesetze der idealen konz. Lösungen auch für die Quellung gültig, zeigt aber andererseits, daß der quantitative Verlauf der Wasseraufnahme in gewissen Fällen und Gebieten der Quellung gut durch die Adsorptionsisothermen dargestellt werden kann.

Versuchen wir uns ein Bild davon zu machen, auf welche Ursachen diese Übereinstimmung zurückzuführen sein könnte, so sind dabei folgende Umstände in Betracht zu ziehen: Aus der Gültigkeit der Gesetze der idealen konz. Lösungen folgert *Katz*, daß nicht das Diffusionsbestreben des Wassers in die quellende Substanz, sondern die Molekularattraktion zwischen den

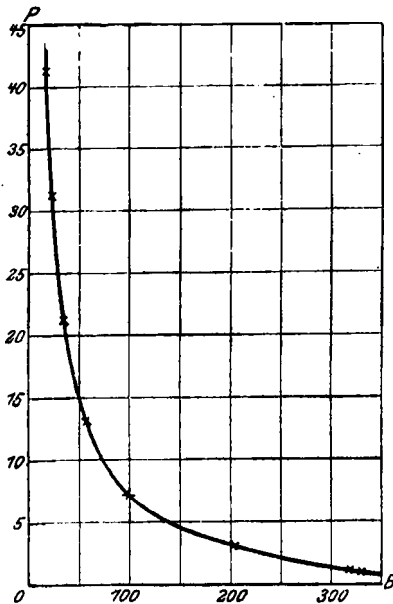


Fig. 23.

Wassermolekülen und den Molekülen des quellenden Körpers den wesentlichen Teil des Vorganges ausmacht; andererseits ist nach *Arrhenius* bei der Adsorption gleichfalls die Anziehung zwischen den Molekülen des Gases und der Oberfläche des Adsorbens das Maßgebende. (Vgl. Kap. 31.)

Es können also beide voneinander so abweichende Erscheinungen auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden. Auf dieser Grundlage erklärt sich die Übereinstimmung im Verlauf der Wasseraufnahme; in beiden Fällen werden die ersten Mengen der aufgenommenen flüssigen Substanz besonders fest gebunden, die weiteren viel schwächer. Damit in Zusammenhang erklärt sich auch die Volumkontraktion und die Wärmetönung, die gerade bezüglich der ersten kondensierten Moleküle besonders groß sind und später geringer werden. Ob die dabei in Betracht kommenden Kräfte derselben Art sind wie die,

welche der Kondensation im allgemeinen, der Benetzung und Capillarität zugrunde liegen, oder chemischer Art, etwa Valenzen oder Nebenvenzen, wird die Zukunft von Fall zu Fall zu entscheiden haben. Jedenfalls wird die Annahme von Valenzen oder Nebenvenzen nicht ausreichen, um die höheren Grade der Quellung zu erklären.

Quellungsdruck. Mit der Volumzunahme bei der Quellung steht in engem Zusammenhang der Quellungsdruck, der unter günstigen Umständen ganz enorme Werte annehmen kann. Die alten Ägypter haben bereits den Quellungsdruck nutzbringend angewandt und mit quellendem Holze Felsen gesprengt. Diese ungewöhnlichen Kraftäußerungen können von Kolloiden nur ansgeübt werden, solange sie selbst eine beträchtliche Festigkeit besitzen; es sind auch hier die ersten Mengen aufgenommener Flüssigkeit, welche sich als besonders wirksam erweisen.

Einen Einblick in die Abhängigkeit des Quellsdruckles P vom Wassergehalt B (in Prozenten des Volumens der lufttrockenen Substanz) gibt die Kurve Fig. 23, welche Resultate einer Untersuchung von *Reinke* darstellt und sich auf Quellung der *Laminaria* bezieht.

Über einen Versuch der Berechnung des Quellsdruckles auf thermodynamischer Grundlage vgl. *H. Freundlich*, Kolloidchem. Beihefte (3), 442, 1912 und *J. R. Katz*, Die Gesetze der Quellung, Leipzig 1916¹.

Neuerdings hat *J. R. Katz* sehr wichtige Beiträge zur Theorie der Quellung geliefert². Durch Aufnahme der Röntgenspektren nach *Debye-Scherrer* läßt sich nämlich die Frage beantworten, ob das Wasser zwischen Micellen intermicellar oder als feste Lösung intramolekular aufgenommen wird. Erfolgt nämlich die Quellung intermicellar, so wird das Krystallgitter sich nicht ändern, während die auf Bildung einer festen Lösung beruhende Quellung die Dimensionen des Gitters vergrößert. Die Versuche mit einer ganzen Reihe von Cellulose- und Hydrocellulosearten (Ramiefasern, Kunstseide aus Viscose, Manilahanf usw.) ergaben, daß ein Unterschied in den Dimensionen der Röntgenogramme von gequollenen und trockenen Cellulosen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Daraus ergibt sich, daß die Quellung im wesentlichen intermicellar ist, d. h., daß das Wasser zwischen den die Faser bildenden amikroskopischen Krystallfädchen eintritt, ihre Abstände erweiternd, während die Teilchen selbst unverändert bleiben³.

Intermicellare
Quellung.

Ebenso fanden *Katz* und *Mark*, daß Chitin in Wasser, Natriumpalmitat in Trichloräthylen intermicellare Quellung zeigen, während Inulin sein Krystallgitter vergrößert. Diese Untersuchungen sind bedeutungsvoll für die Theorie der Quellung und stimmen im wesentlichen mit dem vom Verfasser schon früher zur Geltung gebrachten Standpunkt überein⁴.

35. Schichten von molekularer Dicke, Lagerung der Moleküle in Ölhäutchen.

Die bei den Seifen (III. Aufl., Kap. 104) angeführten Tatsachen sprechen dafür, daß Moleküle zuweilen die Tendenz haben, sich in bestimmter Richtung, also orientiert an Flächen anzulagern. Sehr interessante diesbezügliche Untersuchungen sind von *J. Langmuir* bekanntgegeben worden⁵.

Langmuir macht zunächst darauf aufmerksam, daß sämtliche normalen Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe, vom Hexan bis zum Paraffinöl, gleich-

¹ Neuere Literatur in *Freundlich*: Kapillarchemie, 2. Auflage.

² *J. R. Katz*: Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33, 281 bis 293; ferner *J. R. Katz* und *H. Mark*: *ibid.* S. 294 bis 301; Chem. Zentralblatt II, 442 (1924).

³ Diese Schlußfolgerung ist nur gültig unter der Voraussetzung, daß die quellende Substanz die gleiche ist, wie die, welche das Röntgenspektrum gibt, was zweifellos bei Faserstoffen der Fall ist. Ein zweiter noch möglicher Einwand wurde von *Katz* (Phys. Ztschr. 25, 326 [1924]) diskutiert.

⁴ Vgl. auch Zeitschr. f. physik. Chemie 108, 303 bis 308 (1924).

⁵ *Irving Langmuir*: Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1849 bis 1906 (1917).

gültig, wie lang die Kohlenstoffkette ist, nahezu die gleiche Oberflächenenergie, 46 bis 48 Erg pro Quadratcentimeter, besitzen. Dieselbe Oberflächenenergie haben auch die Alkohole, was nur so erklärt werden kann, daß die CH_3 -Gruppen der Moleküle sämtlicher genannten Verbindungen gegen die Luftseite gekehrt sind.

Bei Benzol mit der Oberflächenenergie 65 Erg pro Quadratcentimeter nimmt *Langmuir* an, daß die Moleküle flach auf der Oberfläche liegen. Eintritt einer Hydroxyl- oder anderen aktiven Gruppe bedingt Erhöhung der Oberflächenspannung auf 75 Erg pro Quadratcentimeter, was *Langmuir* auf Aufstellung der Benzolmoleküle zurückführt.

Es ist schon lange bekannt, daß Paraffine sich nicht benetzen, und, wenn sie flüssig sind, auch nicht auf Wasser ausbreiten. Ganz anders verhalten sich Fette, Öle, die Ölsäure und ähnliche Substanzen, auch in Wasser unlösliche Alkohole, also Stoffe, die eine sauerstoffhaltige „aktive Gruppe“ enthalten. Diese breiten sich auf Wasser gebracht beinahe momentan aus zu einem äußerst dünnen Häutchen; solche Häutchen sind schon von Frl. *Pockels* und später von *Lord Rayleigh* näher untersucht worden¹. Die Schichtdicke dieser Häutchen bestimmte *Lord Rayleigh* bei Olivenöl zu $1,0 \mu\mu$ und bei Rizinusöl zu $1,3 \mu\mu$. Schon er bemerkt, daß bei so dünnen Häutchen die Grundgedanken der *Laplaceschen* Theorie nicht anwendbar sind, daß vielmehr die Erklärung auf Betrachtung der Moleküle selbst gegründet werden müsse.

Ausgehend von der Tatsache, daß die Wirkungssphäre zwischen Atomen und Molekülen einer sehr kleinen Größenordnung angehört ($0,6 \times 10^{-8}$ cm), hält *Langmuir* es für notwendig, nicht wie gewöhnlich bei physikalischen Deduktionen die Wirkung der Moleküle als Ganzes, sondern die der einzelnen Gruppen des Moleküls in Betracht zu ziehen. Moleküle von Verbindungen, wie Stearinsäure, Laurinsäure usw., enthalten eine lange Kohlenwasserstoffkette und eine aktive oder, wie man sich auch ausdrücken kann, eine hydrophile Gruppe, hier die Carboxylgruppe. Die Bedeutung dieser letzteren kann man ohne weiteres aus dem Verhalten der niedrigen Fettsäuren entnehmen.

Ersetzen wir in den in Wasser sehr schwer löslichen Kohlenwasserstoffen Methan, Äthan, einen Wasserstoff durch die Carboxylgruppe, so erhält man Säuren, welche noch im Wasser leicht löslich sind.

Durch Vergrößerung der Kohlenstoffkette verringert sich diese Wasserlöslichkeit, wohl aber behält die Gruppe ihre Attraktion zum Wasser bei, und dies dokumentiert sich in der Ausbreitung der betreffenden flüssigen Säuren auf Wasser. Selbst wenn der Wasserstoff des Carboxyls durch eine Kohlenwasserstoffkette ersetzt wird, behält die COO-Gruppe noch ihre Anziehung zum Wasser, und es erfolgt Ausbreitung, so z. B. bei den fetten Ölen. Da also nach *Langmuir* die Ausbreitung nur auf das Bestreben der aktiven Gruppe zurückzuführen ist, sich mit dem Wasser zu vereinigen, so ist eine Orientierung sämtlicher auf dem Wasser liegenden Moleküle zu erwarten, derart, daß die aktive Gruppe gegen das Wasser, die endständige CH_3 -Gruppe jedoch gegen die Luftseite hin orientiert ist, und die Ausbreitung des Öls auf Wasser wird

¹ *Lord Rayleigh*: Phil. Mag. 48, 391 (1899).

erst dann ein Ende nehmen, wenn die aktiven Gruppen sämtlicher Moleküle das Wasser berühren, also wenn die Ölschicht sich in einer einfachen Moleküllage auf dem Wasser befindet. Voraussetzung ist natürlich, daß die Oberfläche des Wassers groß genug ist, um eine derartige Ausbreitung zu gestatten. Bei festen Säuren, wie Palmitinsäure, kann man solche Häutchen erhalten durch Auflösung in Benzol; um die molekulare Schicht sichtbar zu machen, hat Devaux¹ eine schöne Methode ausgearbeitet: Einige hundertstel Kubikzentimeter einer Lösung der Fettsäure usw. in Benzol werden auf Wasser gebracht, welches sich in einem großen Behälter von rechteckigem Querschnitt befindet. Die Wasseroberfläche wird vorher mit Talkmehl bestreut; die Lösung breitet sich fast momentan auf dem Wasser aus, das die Oberfläche bedeckende Pulver vor sich herschiebend, so daß man in der Lage ist, die Grenze der Ölschicht genau zu erkennen. Mit Hilfe von Papierstreifen kann man nun die Fettsäureschicht in eine rechteckige Form bringen, und die Dimensionen der ölbedeckten Oberfläche genügend genau bestimmen. Die Schichtdicke l ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Volumen und Fläche:

$$l = \frac{V}{F} \quad (1)$$

worin V das Volumen der betreffenden Substanz und F die von Öl bedeckte Fläche bedeuten. Berechnet man außerdem die auf ein Molekül entfallende Fläche:

$$f = \frac{F}{n}$$

worin n die Molekühlzahl der betreffenden Schicht bedeutet, dann gibt:

$$\sqrt{f}$$

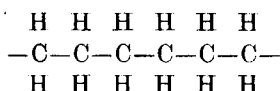
ein ungefähres Maß des Querdurchmessers der Moleküle, die alle so orientiert gedacht werden, daß die aktive Gruppe gegen das Wasser, und die CH_3 -Gruppe gegen die Luft hin stehen. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

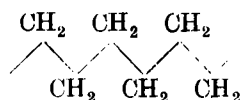
Substanz	Formel	I. l	II. \sqrt{f}	III. l	IV. Mittlerer Abstand zwischen je 2 C-Atomen
Palmitinsäure .	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{COOH}$	$21 \cdot 10^{-16}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$24,0 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Stearinsäure .	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	$22 \cdot 10^{-16}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$25,0 \cdot 10^{-8}$	$1,39 \cdot 10^{-8}$
Cerotinsäure .	$\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{COOH}$	$25 \cdot 10^{-16}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$31,0 \cdot 10^{-8}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$
Tristearin . .	$(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3\text{C}_3\text{H}_5$	$66 \cdot 10^{-16}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$25,0 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$
Oleinsäure . .	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	$46 \cdot 10^{-16}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$11,2 \cdot 10^{-8}$	$0,62 \cdot 10^{-8}$
Triolein . . .	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3\text{C}_3\text{H}_5$	$126 \cdot 10^{-16}$	$11,2 \cdot 10^{-8}$	$13,0 \cdot 10^{-8}$	$0,69 \cdot 10^{-8}$
Trielaidin . .	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3\text{C}_3\text{H}_5$	$120 \cdot 10^{-16}$	$11,0 \cdot 10^{-8}$	$13,6 \cdot 10^{-8}$	$0,72 \cdot 10^{-8}$
Cetylpalmitat .	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$	$23 \cdot 10^{-16}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$41,0 \cdot 10^{-8}$	$2,56 \cdot 10^{-8}$
Myricylalkohol .	$\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$	$27 \cdot 10^{-16}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$41,0 \cdot 10^{-8}$	$1,37 \cdot 10^{-8}$

¹ Soc. franç. phys. 55, 3 (1914); ibid. 57, 3 (1914).

Die drei Säuren: Cerotin-, Stearin- und Palmitinsäure bedecken, wie man sieht, annähernd die gleiche Fläche, obgleich die Kohlenstoffatomzahl von 16 bis 26 schwankt. Jedes Tristearinmolekül erfordert jedoch die dreifache Fläche wie die Stearinsäure. Cetylpalmitat bedeckt annähernd die gleiche Fläche wie die Palmitinsäure. *Langmuir* folgert daraus, daß jede COO-Gruppe eine bestimmte Fläche bedeckt, gleichgültig, ob sie an Wasserstoff oder an Alkyl gebunden ist. Bemerkenswert ist noch, daß die in Spalte III angeführte Länge des Tristearinmoleküls gleich der der Stearinsäure ist. Bei Cetylpalmitat ist jedoch eine beträchtlich größere Länge beobachtet. *Langmuir* nimmt an, daß diese Verschiedenheit darauf zurückzuführen ist, daß die Kohlenstoffketten beim Cetylpalmitat dichter zusammengedrängt sind, als bei der freien Säure, was auf eine Streckung der etwa zick-zack- oder spiralförmig angeordneten Atome der Kohlenstoffkette zurückgeführt werden kann. Daß die Moleküle nicht langgestreckt, wie in folgender Darstellung



sondern etwa so



angeordnet sind, folgert *Langmuir* auch aus den Daten der Spalte 4 der Tabelle, die kleinere Atomabstände andeuten, als sie im Diamant vorhanden sind. Bei Ölsäure nimmt der Autor einen besonderen Einfluß der doppelten Bindung an, der gleichfalls Affinität zum Wasser zukommen soll, und die ein Niederziehen der Moleküle gegen die Wasseroberfläche hin bewirkt¹. Darauf würde der große Wert der Spalte I und der kleine Wert der Spalte III zurückzuführen sein.

Der Grundgedanke der erwähnten Berechnung der den Molekülen zur Verfügung stehenden Dimensionen läßt sich in folgender Weise veranschaulichen. Man denkt sich den Film in lauter kleine Prismen von quadratischem Querschnitt zerlegt (Fig. 24), deren Kantenlänge h sich aus

$$h = \sqrt[3]{f} = \sqrt{\frac{F}{n}}$$

ergibt. Die Höhe l dieser Prismen (entsprechend der Moleküllänge) folgt aus der Gleichung 1. Das Produkt

$$l \cdot f = v$$

gibt dann das Volumen des dem Molekül zur Verfügung stehenden Raumes, der sich auch aus dem Verhältnis

$$\frac{\text{Molekularvolumen}}{\text{Avogadrosche Zahl}}$$

berechnen läßt.

¹ Vgl. dazu N. K. Adam: Proc. Roy. Soc. London A 99, 336; A 101, 452 und 516 (1922).

Langmuir hat mit Hilfe einer sinnreich konstruierten Horizontalwage auch den Druck bestimmt, welcher von den Ölfilms gegen einen ihre Ausbreitung verhindernden Papierstreifen ausgeübt wird. Man schiebt den Film mit Hilfe eines zweiten Streifens gegen den beweglichen, dessen Kraft auf die Vertikalbalken der Horizontalwage übertragen wird. Der vom Film ausgeübte horizontale Druck wird in Dynen/cm ausgedrückt. So sind viele Kurven gewonnen worden, von denen ich nur drei charakteristische hier wiedergebe (Fig. 25). Die Abszissen drücken die auf 1 Molekül entfallende Fläche f in $\text{cm}^2 \times 10^{16}$ aus, die Ordinaten den Druck in Dynen/cm.

Die Kurve H, S, Q bezieht sich auf Palmitinsäure bei 16° ; die Kurve H_1, S_1, Q_1 auf dieselbe Säure bei 45° , und die Kurve H_2, Q_2 auf Ölsäure, alle mit Wasser als Unterlage. Die Gegenwart von kleinen Mengen von Mineralsäuren im Wasser beeinflusst in noch nicht ganz aufgeklärter Weise den horizontalen

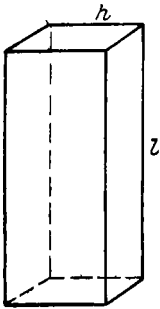


Fig. 24.

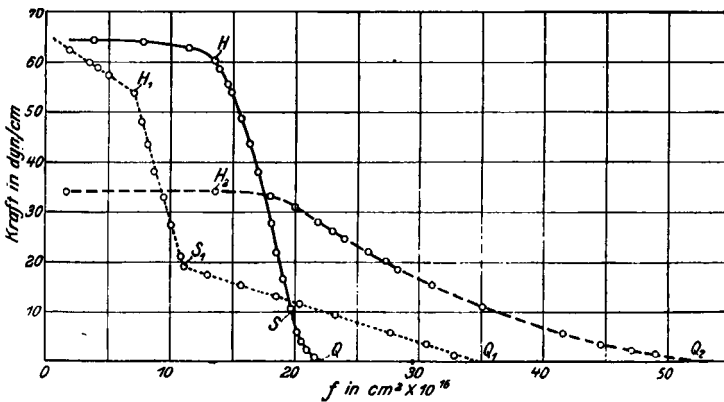


Fig. 25.

Druck der Films. Bei allmählicher Verkleinerung der dem Film zur Verfügung stehenden Fläche wird zunächst der Punkt Q erreicht. Bei S wird der Film fest, kenntlich an der Unbeweglichkeit der Staubteilchen. Hierauf erfolgt Kompression des Films innerhalb der Elastizitätsgrenze (steiler Anstieg längs SH). Dann verläuft die Kurve trotz weitgehender Flächenverkleinerung fast horizontal. In diesem Gebiet macht sich eine Faltung und Streifung der Oberfläche bemerkbar. Hier schieben sich die Moleküle vermutlich übereinander, und daß das etwas unregelmäßig geschieht, ist am Lichtreflex bemerkbar. Zur Berechnung der in der Tabelle gegebenen Werte von l und h benutzt *Langmuir* die Punkte Q . Fast die gleichen Kurven sind für Stearin-, Arachin-, Cerotinsäure und andere Derivate der Kohlenwasserstoffe gefunden worden, wenn sie feste Häutchen geben.

Abweichend davon verhalten sich die flüssigen Säuren. Bei 45° ist der Palmitinsäurefilm noch flüssig und bleibt es bis zum Punkt S_1 . Das fest gewordene Häutchen verhält sich dann ähnlich wie die Palmitinsäure bei 16° .

Der Temperatureinfluß auf die Films ist also sehr bemerkenswert. Würde man den Punkt Q_1 der Berechnung von l und h zugrunde legen, so erhielte man

ein kürzeres und breiteres Prisma. Legte man aber den Punkt S_1 , der immer noch einer einfachen Moleküllage entspricht, der Rechnung zugrunde, so erhielt man ein langgestrecktes Prisma, ähnlich wie bei Cetylpalmitat. Die Kurven deuten auf Wirkungen innermolekularer Bewegungen, welche die Ausbreitung der Films auf Wasser und damit die berechneten Dimensionen des dem Molekül zur Verfügung stehenden Raumes offenbar stark beeinflussen. Das weitaus andersartige Verhalten der dauernd flüssigen Films folgt aus der Kurve für Ölsäure.

Es ergibt sich das allgemeine Resultat, daß flüssige Films sich auf Wasser weiter ausbreiten als feste und bei ihrer Kompression gegen die Horizontalwage einen geringeren Druck ausüben als feste.

Verhalten wasserlöslicher flüchtiger Fettsäuren.

Bei den wasserlöslichen Fettsäuren kann man zwei Zustände der Oberflächenschicht unterscheiden: Die Oberfläche von konzentrierten Lösungen der Säure ist mit einer einfachen Molekülschicht bedeckt (wie bei den Films) und die Moleküle sind wie in diesen gerichtet. In verdünnten Lösungen liegen sie jedoch flach auf der Oberfläche. Dies folgert *Langmuir* aus seiner Theorie der Oberflächenspannung, welche auf der *Gibbsschen* Formel¹ und den experimentellen Daten von *Szyszkowsky* beruht. Eine Wiedergabe dieser Theorie, welche die Änderung der Oberflächenspannung durch gelöste Fettsäuren und verwandte Körper umfaßt, findet sich auch in *Freundlichs* Kapillarchemie, II. Aufl. Sie erlaubt auch die Abnahme der potentiellen Energie bei Übergang von 1 Mol des gelösten Stoffes in die Oberfläche zu berechnen. Es ergibt sich: jede CH_3 -Gruppe in der Kohlenstoffkette ändert die potentielle Energie um 710 Calorien. Aus seiner Theorie folgert *Langmuir*, daß die Moleküle bei sehr verdünnten Lösungen sich flach an die Oberfläche legen. Erst in konzentrierteren

¹ $q = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$; worin γ die Oberflächenspannung, c die Konzentration in der Lösung und q die Menge des adsorbierten Stoffes im Quadratcentimeter der Oberfläche bedeuten.

Durch Kombination mit der empirischen Formel von *Szyszkowsky* erhält er

$$q = \frac{0,434 \cdot B \gamma_0 c}{RT(c + A)}$$

γ_0 bedeutet die Oberflächenspannung des Wassers. B und A sind Konstanten, von denen B für alle Fettsäuren den gleichen Wert 0,411 hat; A jedoch variiert in folgender Weise:

	A im Molekül pro Liter	Verhältnis
Propionsäure	0,165	} 3,25
Buttersäure	0,051	
Valeriansäure	0,015	} 3,40
Capronsäure	0,0043	

Für sehr verdünnte Lösungen kann c gegen A vernachlässigt werden, für sehr konzentrierte dagegen A gegen c , woraus ohne weiteres der große Einfluß von A (abhängig vom Molekulargewicht der Fettsäure) bei verdünnten Lösungen bzw. die Unabhängigkeit der gesättigten Oberflächenkonzentration von A bei konzentrierten Lösungen gefolgert werden kann.

Lösungen stellen sie sich senkrecht. Die Theorie erlaubt auch, die Fläche f , welche dem Molekül der aus konzentrierter Lösung adsorbierten Säure zur Verfügung steht, zu berechnen. *Langmuir* findet 31×10^{-16} cm in überraschender Übereinstimmung mit den Werten der Tab. 3. Das spricht also dafür, daß die Moleküle auch hier in der Oberfläche dicht gepackt sind und mit ihren CH_3 -Gruppen nach oben stehen.

36. Chemische Reaktionen auf Oberflächen.

Es sind viele chemische Reaktionen bekannt, die nur auf den Oberflächen massiver Körper verlaufen und nach einiger Zeit beinahe oder ganz zum Stillstand kommen, weil das die Oberfläche bedeckende Reaktionsprodukt eine für das wirksame Agens schwer durchdringliche Schicht bildet¹. Hierher gehören u. a. die verschiedenen Oxydationserscheinungen, die Einwirkung von Halogenen, von SH_2 und Oxyden des Stickstoffs und anderer Gase auf Metalle, deren Verlauf von *Tammann*² neuerdings näher studiert wurde.

Bei der Einwirkung von jodhaltiger trockener Luft auf die genannten Elemente beobachtet man bei gewöhnlicher Temperatur z. B. folgendes:

1. Ag, Pb, Tl und Cu geben die bekannte Farbenskala dünner Blättchen, indem sich gleichmäßige Schichten der betreffenden Jodide bilden.

2. Bi und Sb werden dunkel gefärbt, und bald ist die Oberfläche mit einem feinen, dunklen Staub von submikroskopischen Kryställchen bedeckt.

3. Auf Fe, Co, Ni und Mn entstehen Pünktchen des Reaktionsproduktes, die an freier Luft Wasser anziehen und zu Tröpfchen anwachsen.

4. Zn und Cd werden zwar gleichmäßig, aber nur spurenweise und ganz oberflächlich angegriffen. Daß Jodide gebildet werden, läßt sich aber mit Sicherheit nachweisen.

Bei Einwirkung von Luft auf erhitzte unedle Metalle zeigen sich, gerade wie bei Ag und J, vielfach Anlauffarben, von denen die des Stahls besonders bekannt sind. — Während Tl schon bei Zimmertemperatur anläuft, zeigen sich bei Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, Sb, Sn, Pb, Zn und Cd erst bei höheren Temperaturen Anlauffarben, deren näheres Studium zu wertvollen Gesetzmäßigkeiten über die Oxydationsgeschwindigkeit und ihre Abhängigkeit von der Temperatur und dem Partialdruck des Sauerstoffs geführt hat². Für die Kolloidchemie wichtig ist aber weniger die Reaktionsgeschwindigkeit, als die Kenntnis einiger Tatsachen, welche sich aus den obigen Beobachtungen folgern lassen. Die unter 1 bis 4 angeführten Eigentümlichkeiten werden zweifellos bei allen Reaktionen in heterogenen Systemen auftreten können, bei welchen praktisch unlösliche Reaktionsprodukte gebildet werden. Bei dispersen Systemen ist aber die Gesamtoberfläche auf sehr viele Einzelteilchen verteilt. Die Reaktionen nach den Typen 1 und 4 werden sich demnach wesentlich von denen

¹ Andere Reaktionen an Oberflächen verlaufen weiter bis zum vollständigen Verbrauch eines der reagierenden Komponenten.

² G. Tammann: Über Anlauffarben von Metallen. *Zeitschr. f. anorg. Chemie* **111**, 78 (1920); b) Tammann und Köster: *ibid.* **123**, 196 (1922); c) Tammann und Schröder: *ibid.* **128**, 179 (1923); d) G. Tammann: *ibid.* **124**, 125 (1922).

unter 2 und 3 unterscheiden, aber auch der Endeffekt wird ein anderer sein als in den oben betrachteten Fällen (auf zusammenhängender Oberfläche).

Bei 1 und 4 wird die Gesamtoberfläche gleichmäßig angegriffen; tritt Ähnliches im dispersen Gebiet ein, so ist zu erwarten, daß sämtliche Teilchen gleichmäßig von der Oberfläche gegen innen zu in das Reaktionsprodukt umgewandelt werden, nur wird im Falle 1 die Gesamtmasse der dispersen Phase allmählich in das Reaktionsprodukt umgewandelt¹. Dem Fall 4 entspricht hingegen ein minimaler Angriff der Oberfläche; sämtliche Teilchen werden also nur oberflächlich angegriffen und bleiben im Innern das, was sie waren. — In den Fällen 2 und 3 wird die Oberfläche nicht gleichmäßig, sondern nur stellenweise angegriffen, bei 2 an sehr vielen, bei 3 an wenigen Stellen der Oberfläche. Auf die dispersen Systeme übertragen heißt das, daß viele (manchmal nur einzelne) der vorhandenen Teilchen angegriffen werden, immer aber nur ein Bruchteil der Gesamtzahl; diese werden, da der Angriff an den betreffenden Stellen energisch ist, vollständig in das Reaktionsprodukt verwandelt, während die übrigen unverändert bleiben. Zu erwarten sind also die drei verschiedenen Effekte:

A. α) Sämtliche Teilchen werden bei Überschuß des Agens allmählich in das Reaktionsprodukt verwandelt; β) bei unzureichender Menge des Agens werden alle Teilchen mit einer Schicht Reaktionsprodukt umkleidet, ihr Kern bleibt unverändert (Photohaloide aus koll. Ag und wenig Br, J usw.).

B. Sämtliche Teilchen werden nur oberflächlich angegriffen: das Kolloidsystem kann dadurch aber in seinen Eigenschaften wesentlich geändert werden (Wirkung von O_2 auf Hydrosole unedler Metalle; elektrische Umladung der Teilchen).

C. Nur ein Bruchteil der vorhandenen Ultramikronen wird (vollständig) umgewandelt, der andere bleibt unverändert; man erhält ein echtes Gemenge zweier verschiedener Stoffe, die sich durch Sedimentation oder chemische Reaktion usw. voneinander trennen lassen.

Es ist von Wichtigkeit, diese Fälle auseinanderzuhalten, denn die unter A β genannten sind kolloidchemisch streng von den unter C angeführten zu unterscheiden, selbst wenn die durchschnittliche Zusammensetzung der „dispersen Phasen“ in beiden dieselbe ist.

Im Sinne der Chemie würden die Trockenrückstände beider als Gemenge oder Mischungen anzusehen sein, im Sinne der Kolloidchemie sind sie voneinander verschieden².

Bei der Oxydation von erhitztem Eisen in trockenem Sauerstoff spielt die Adsorption des letzteren eine wichtige Rolle³; sie ist von wesentlichem Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation, ebenso wie zweifellos der

¹ falls das chemische Agens in Überschuß vorhanden ist. Den Anlauffarben entsprechen Schichtdicken von etwa 50 bis 500 $\mu\mu$, also Dimensionen, die denjenigen der Kolloidteilchen gegenüber recht groß sind.

² Es wird hier abgesehen von der Meinung einiger in der Chemie nicht geschulter Kolloidforscher, die heute noch geneigt sein dürften, die betreffenden Gemenge als chemische Verbindungen zu beschreiben.

³ Siehe Fußnote 2, S. 115.

Zerteilungsgrad der gebildeten Oxyde¹. Auch in dispersen Systemen wird man neben chemischer Reaktion Adsorption des unveränderten Agens zu berücksichtigen haben.

37. Anreicherung an Oberflächen.

Oberflächenspannung.

Bezüglich der Oberflächenspannung von Lösungen gilt das Theorem von *Gibbs*.

Auf Grund eingehender thermodynamischer Überlegungen ist *Gibbs* zu der Erkenntnis gelangt, daß diejenigen Stoffe, welche die Oberflächenspannung einer Lösung gegenüber einer anderen Phase erniedrigen, sich an der Oberfläche anreichern müssen. Ferner gilt der Satz: Eine kleine Menge gelösten Stoffes kann wohl die Oberflächenspannung stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen².

Die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf Oberflächen hat *G. Quincke* zuerst eingehend studiert, und bezüglich des Verhaltens von festen Körpern ist eine Theorie von *Descoudres* entwickelt worden, die sich auf Versuche von *Quincke* stützt.

In folgendem sollen nur die Tatsachen näher betrachtet werden, da eine umfassende Theorie wohl erst der Zukunft vorbehalten bleibt³. Wir werden sehen, daß die Tatsachen bezüglich der irreversiblen Hydrosol sich etwas anders gestalten, als sie zuweilen dargestellt werden.

Es soll nur das Verhalten der wässerigen Lösungen resp. wässerigen dispersen Systeme in Betracht gezogen werden; die Oberflächenspannung von organischen Lösungsmitteln wird in der Regel wenig beeinflusst.

Grenzfläche Luft-Wasser.

a) Krystalloide Lösungen. Es gibt Stoffe, welche die Oberflächenspannung erhöhen, andere, welche sie erniedrigen und in genügender Verdünnung keine Wirkung auf die Oberflächenspannung in der Grenze Luft-Wasser ausüben. Anorganische Elektrolyte erhöhen in der Regel die Oberflächenspannung, stark verdünnte lassen sie unbeeinflusst; organische Elektrolyte erhöhen oder erniedrigen dieselbe. Alkohol, organische Säuren und viele andere flüchtige Stoffe erniedrigen sie.

b) Kolloide Lösungen. Bei Kolloiden finden wir dasselbe wie bei Krystalloiden; es gibt solche, die die Oberflächenspannung erhöhen, andere, die sie erniedrigen, und sie in starker Verdünnung unbeeinflusst lassen. (Beispiele: Gummi arabicum und andere Gummiarten, Stärke usw. erhöhen etwas die Oberflächenspannung, kolloide Kieselsäure, Zinnsäure lassen sie fast unbeein-

¹ Verfasser hält es für wahrscheinlich, daß die betreffenden Anlauffarben aus dünnen Schichten von Xerogelen bestehen, von ähnlicher Beschaffenheit wie das Gel der Kieselsäure, aber vermutlich kompakter wie dieses.

² *J. W. Gibbs*: Thermodynamische Studien. Deutch von *W. Ostwald*. Leipzig 1892.

³ Näheres über hierhergehörige Theorien siehe *Freundlich*: Kapillarchemie.

flußt, Gold, Arsensulfid und andere Kolloide verändern sie nicht merklich.)

Gelatine, Eiweiß, insbesondere Seifenlösungen, ferner Saponin, Gallensäuren usw. erniedrigen die Oberflächenspannung und reichern sich an der Oberfläche an; zuweilen verfestigen sie dieselbe und bilden einen beständigen Schaum.

Grob suspendierte Körper verändern nicht die Oberflächenspannung; ein solcher Einfluß ist auch nicht zu erwarten, weil sie nicht an die Oberfläche gehen, sondern sedimentieren.

Kolloides Gold verhält sich demnach gegenüber der freien Oberfläche wie eine Suspension, aber auch wie eine stark verdünnte Kochsalzlösung, indem die Oberflächenspannung in beiden Fällen nicht merklich beeinflusst wird. Für die Klassifikation ist dieses Verhalten also nicht verwendbar, man kann daraus nicht auf den suspensoiden Charakter der Goldlösung schließen, wie das zuweilen geschehen ist, weil auch verdünnte Elektrolytlösungen sich ebenso verhalten.

Grenzfläche zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser.

Wir wollen hier die Änderungen der Grenzflächenspannung selbst unberücksichtigt lassen, da dieselbe für die in Betracht kommenden Stoffe meist nicht genügend bekannt ist. Es ist zu erwarten, daß auch hier das Theorem von *Gibbs* Gültigkeit besitzt.

Krystalloide Lösungen verhalten sich ähnlich wie gegenüber der freien Oberfläche (Grenzfläche Luft-Wasser), und die gelösten Stoffe können sich an der Grenzfläche anreichern oder auch nicht.

Manche kolloid gelösten Stoffe, wie Eiweiß, Pepton, Gelatine u. a., haben die Eigenschaft, beim Schütteln mit Benzol, Äther, Chloroform usw. sich stark an der Grenzfläche anzureichern, so daß die Tröpfchen des organischen Lösungsmittels mit einem mehr oder weniger festen Häutchen umhüllt werden, die dann, indem sie an die Oberfläche steigen, (oder auch zu Boden sinken) das Kolloid mitnehmen, so daß auf diese Weise die kolloid gelösten Stoffe aus der Flüssigkeit entfernt und an die Grenzfläche gebracht werden können.

Ausschütteln
der Kolloide mit
Benzin usw.

Schüttelt man z. B. nach *Winkelblech*¹ Gelatinelösung kurze Zeit kräftig mit Benzin, so bildet sich eine steife Emulsion aus Leim, Benzin und Wasser, die allmählich emporsteigt. Verwendet man eine stark verdünnte Gelatinelösung, so bemerkt man, daß eine Anzahl größerer oder kleinerer auf der wässerigen Schicht ruhende Blasen eine Zeitlang bestehen bleiben, dann aber bei ihrem Zerplatzen einen dauerhaften weißen Ring an der Gefäßwand geben.

Ebenso wie Gelatine können andere hydrophile Kolloide, wie lösliche Stärke, Eiweiß, Harnkolloide usw., durch Schütteln mit Benzol, Toluol, Benzin und anderen organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt werden; auch Pepton, Saponin, Gerbsäure erweisen sich als sehr „oberflächenaktiv“.

¹ K. Winkelblech: Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, 1953 (1906).

Führt man nun dasselbe Experiment mit hochroter kolloider Goldlösung, die nach dem Formolverfahren hergestellt wird, durch, so zeigt sich, daß das Gold durchaus keine Neigung hat, an die Oberfläche zu gehen¹.

Reines
kolloides Gold
läßt sich nicht
ausschütteln.

Sowohl kurzes Schütteln mit reinem Benzol, Toluol oder Äther wie auch längeres Schütteln in der Schüttelmaschine lassen das Gold ganz unverändert; die Flüssigkeit bleibt hochrot und ist höchstens durch die in ihr verteilten Tröpfchen des organischen Lösungsmittels vorübergehend getrübt. An der nach einigem Stehen gut reflektierenden Grenzfläche von Benzol und Hydrosol bemerkt man keine Spur von Metallschimmer, falls das Hydrosol keine größeren teilweise entladenen Teilchen enthält.

Ähnliche Versuche kann man mit klarem kolloiden Arsensulfid anstellen; falls man sauber arbeitet und das Sulfid nicht durch Oxydation usw. instabil geworden ist, geht es nicht an die Oberfläche.

Ganz anders sind die Verhältnisse, wenn man durch ganz kleine Elektrolytzusätze Koagulation herbeiführt. Dann kann man nach einmaligem kräftigen Umschütteln das suspendierte Gold oder Arsensulfid sofort an die Oberfläche bringen.

Die mit dem suspendierten Gold erhaltene Flüssigkeitshaut an der Grenzfläche ist in der Durchsicht blau, im reflektierten Licht bronzeglänzend und hat je nach den Entstehungsbedingungen verschiedene Eigenschaften. Manchmal macht sich das Bestreben der Expansion geltend, so daß die durch Schütteln an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten konzentrierte Goldschicht in kurzer Zeit zwischen der die Glaswand bekleidenden Wasserhaut und dem organischen Lösungsmittel sich ausbreitet, das Gold also am Rande emporsteigt; in manchen Fällen erkennt man deutliche Kontraktion.

Koaguliertes
Gold geht an die
Grenzflächen.

In Toluol schwimmende von der Goldhaut umgebene Toluolblasen steigen durch eine Luftblase getragen an die Oberfläche der Flüssigkeit, platzen dort, und die Haut, die eine gewisse Elastizität besitzt, zieht sich zusammen und sinkt wie die Hülle eines geplatzten Luftballons auf die Flüssigkeitsgrenze nieder, wo sie, ohne sich weiter zu verändern, in allerlei Gestalten liegen bleibt. Diese Beobachtungen sind wichtig für die Theorie mancher Membranen. Anfangs hat das Häutchen noch die Eigenschaft einer elastischen Flüssigkeit, ähnlich

Vergleich mit
Membranen.

¹ Derartige Versuche sind von mir schon vor Jahren angestellt und von meinen Schülern im Praktikum mit gleichem Erfolg wiederholt worden. Voraussetzung ist, daß man ein reines hochrotes Goldhydrosol verwendet, das möglichst frei von größeren Teilchen ist, und daß die organischen Lösungsmittel frei von gewissen Verunreinigungen, z. B. Säuren, sind. Äther, der längere Zeit im Laboratorium gestanden hat, enthält häufig etwas Säure und bewirkt sofortige Koagulation des Goldes, das sich dann als bronzeglänzende Schicht an der Trennungsfläche anreichert. Auch muß das Goldhydrosol genügend rein sein; kleine Säuremengen, wie sie sich bei der Reduktion von Goldchlorid ohne Zusatz von Kaliumcarbonat mit Phosphor bilden, verringern die Haltbarkeit der Goldlösung, indem sie sie empfindlich gegen gewisse Verunreinigungen machen und koagulieren. (Näheres siehe koll. Gold.) Darauf sind die schwankenden und von den hier beschriebenen abweichenden Resultate, die *Reinders* [Koll.-Zeitschr. 13, 235 (1913)] gefunden hat, zurückzuführen, ebenso das Verhalten der von *v. Weimarn* untersuchten Hydrosole. Ausführlich ist dieser Gegenstand behandelt in einer Abhandlung des Verfassers: Göttinger Nachrichten 1916 u. Ztschr. f. angew. Chem. 96, 265 (1916).

wie die Seifenblase. Sie verliert dieselbe aber bei einer gewissen Dicke und Anreicherung der Goldteilchen während der Kontraktion und gewinnt Formbeständigkeit, also die Eigenschaften eines festen Körpers.

Betrachten wir nun die vier Systeme: Gelatinelösung (oder Eiweißlösung), Goldsuspension, Kochsalzlösung und kolloides Gold (oder Arsensulfidsol) ohne Voreingenommenheit, so ergibt der Vergleich unmittelbar, daß sich die Gelatine (ebenso wie die Eiweißlösung) wie eine Goldsuspension verhält und an der Grenzfläche ansammelt, das kolloide Gold aber (und das Arsensulfid) wie die Kochsalzlösung, indem es beim Schütteln nicht an die Oberfläche geht; hier also verhält sich das kolloide Gold (Arsensulfid) nicht als „Suspensoid“, sondern gerade so wie die sonst so beständigen Elektrolytlösungen.

38. Nachträge zur Sorption.

Um eine reine Adsorption scheint es sich bei Versuchen *H. v. Eulers* und *Ruthbergs*¹, ferner von *H. v. Euler* und *Zimmerlund* zu handeln. Es wurden die Konzentrationsänderungen, welche in Silbernitratlösungen durch Gold- und Silberblech bestimmter Größe hervorgerufen werden, gemessen. Das Silberblech adsorbiert 8,5 mg Silber pro Quadratmeter Oberfläche, das Goldblech 5,5 mg. Die pro Quadratmeter adsorbierte Silbermenge wird nicht beeinträchtigt durch Veränderung der Oberfläche (Ätzen und Polieren).

In verdünnter Schwefelsäure, ferner in Alkalichlorid- und -sulfatlösungen konnte keine Adsorption nachgewiesen werden. Unter Zugrundelegung des gegenwärtig für Ionendurchmesser angenommenen Wertes $2,8 \cdot 10^{-8}$ gelangt man zum Schluß, daß die adsorbierte Silbermenge nicht in einer einzigen Atomschicht Platz findet.

Die für große Konzentration extrapolierte maximale Adsorption beträgt für Silbersalze 0,1 Millimol Silber pro Quadratmeter Blattgold. Benutzt man den von *R. Lorenz* berechneten Wert für den Durchmesser des Silberions, so zeigt sich, daß die Summe der Querschnitte der adsorbierten Silberionen 2,3 mal größer ist als die adsorbierende Oberfläche. Also tritt bei der Adsorption nicht nur Bindung, sondern auch eine Konzentrationserhöhung in der Nähe der Metalloberfläche ein.

Eine ganz andere Art der Sorption ist von *Paneth* näher untersucht und durch kinetischen Austausch der Moleküle erklärt worden.

K. Horowitz und *Paneth*² haben durch Versuche festgestellt, daß von den Radioelementen diejenigen gut sorbiert werden, deren „analoge Verbindungen“ in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich sind³. Analoge Verbindungen sind Verbindungen mit dem negativen Bestandteil des Adsorbens. So werden in einer normalen Salzsäure von Bariumsulfat 88% der ursprünglichen Radiummenge adsorbiert, von Chromoxyd und Chlorsilber dagegen kein Radium.

¹ *H. v. Euler* und *Ruthberg*: Zeitschr. f. Elektrochem. 28, 446 (1922); Z.-Bl. 1923, 274. *H. v. Euler* und *Zimmerlund*: Arch. für Kemi, Min. och Geol. 8, Nr. 14, 1 bis 23 (1921); Z.-Bl. 1923, 273.

² *Paneth*: Physik. Ztschr. 15, 929 (1914).

³ und die mit dem Adsorbens wohl auch Mischkristalle geben dürften.

Weitere Beziehungen finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 4.

Adsorbens	Lösungsmittel	Adsorbierte Menge (in Prozenten der ursprünglich vorhandenen)	
		Thorium B ¹	Thorium C ²
BaSO ₄	$\frac{1}{10}n$ HCl	81%	32%
	$\frac{1}{10}n$ KHO	20%	64%
	$\frac{1}{10}n$ NH ₃	100%	86%
Cr ₂ O ₃	$\frac{1}{10}n$ HCl	2,5%	69%
AgBr	$\frac{1}{1}n$ HBr	81%	34%

Diese durchaus spezifische Sorption steht in nahem Zusammenhang mit der Fällung isotoper Elemente und erklärt auch, daß die Isotopen bereits bei Konzentrationen gefällt werden, die ihr Löslichkeitsprodukt um mehrere Zehnerpotenzen unterschreiten.

Paneth erklärt die „irreversible“ Sorption auf Grund kinetischen Austausches der Moleküle.

In obigem Falle würden also Moleküle (resp. Ionen) von Bariumsulfat stets in die Lösung eintreten und wieder durch andere aus derselben ersetzt werden. Es ist leicht erklärlich, daß bei solchem Austausch auch die in der Nachbarschaft befindlichen Atome der Radioelemente von der Oberfläche aufgenommen und festgehalten werden, indem die Atome der isotopen Elemente den Platz der entflohenen Atome im Raumgitter des Adsorbens einnehmen. Je schwerer löslich die Verbindung der Radioelemente, um so leichter wird sie festgehalten.

Kinetischer
Austausch der
Moleküle.

Der kinetische Austausch der Atome an der Oberfläche des Adsorbens bildet also eine ganz neue und fruchtbare Deutung für die Aufnahme von gelösten Stoffen durch feste Körper und erklärt in der Tat viele Erscheinungen bedeutend besser als andere Theorien der Adsorption. Man darf darüber aber nicht vergessen, daß die von *Paneth* in Betracht gezogenen Fälle ganz anderer Art sind als die Verdichtung der Gase an Kohle, schon deshalb, weil wir es bei seinen Adsorbentien zwar mit schwerlöslichen, aber durchaus nicht unlöslichen Substanzen zu tun haben. Bei der Adsorption an solchen schwerlöslichen Pulvern kann es nicht zu einem Adsorptionsgleichgewicht kommen, weil die Oberfläche stets veränderlich ist. In der Tat vergrößert sich das Pulver fortwährend, indem einzelne (die kleineren) Kryställchen allmählich aufgezehrt werden und größere auf Kosten der kleineren heranwachsen. Die zunächst an der Oberfläche festgehaltenen Atome werden auf diese Art allmählich in das Innere des heranwachsenden Krystalles gelangen und so einen Bestandteil desselben bilden.

Die Aufnahme findet nicht durch Verdichtung der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche statt, wie bei der reinen Adsorption, sondern erfolgt durch Austausch der Atome, und die aufgenommenen Atome bilden einen Bestandteil der Oberflächenschicht oder auch allmählich einen Bestandteil des Inneren der kleinen Teilchen.

¹ Isotop mit dem Blei.

² Isotop mit dem Wismut.

Ein anderer Fall von Aufnahme gelöster Ionen, bei dem gleichfalls ein Austausch einer Ionenart durch eine andere stattfindet, liegt beim sogenannten Basenaustausch in der Ackererde durch „Zeolithe“ oder durch permutitähnliche Gele vor. Wie bereits erwähnt, zeigte *Wiegner*¹, daß diese Substitution gleichfalls nach der Adsorptions-Isotherme erfolgt, und sie ist daher häufig auch als Adsorption bezeichnet worden. Im Permutit wird Natrium sehr leicht gegen NH_4^+ , K^+ , Ca^{++} usw. ausgetauscht und diese lassen sich wieder durch andere Kationen ersetzen. Zur Erklärung könnte man eine ähnliche Vorstellung heranziehen, wie sie *Paneth* gegeben hat; freilich ist der Bau des amorph erscheinenden Gels des Permutits ein ganz anderer als der eines BaSO_4 -Niederschlags; er ist weitgehend dem des Gels der Kieselsäure analog.

Auch bei der Sorption von Farbstoffen durch gewisse Gele tritt nach *Michaelis* und *Rona*² ein Austausch mit den dieselben verunreinigenden Ionen ein. Eosinanon wird von Eisenoxydgel unter Austausch gegen in ihm enthaltene Anionen aufgenommen, und die Aufnahme ist eine um so geringere, je reiner das adsorbierende Oxyd ist.

Von denselben Forschern wurde die Sorption von Elektrolyten durch Kohle näher untersucht. Sie fanden im Gegensatz zu früheren Angaben, daß die Elektrolyte in der Hauptsache als solche aufgenommen werden und nicht unter Hydrolyse. Wo eine vorzugsweise Aufnahme des Kations eintritt, wird dasselbe gegen das die Kohle verunreinigende Calcium ausgetauscht. Es handelt sich also hauptsächlich um Aufnahme beider Ionenarten oder um die der Moleküle der undissoziierten Elektrolyte, die bei leicht adsorbierbaren Stoffen recht beträchtlich werden kann.

Auch Nichtelektrolyte und Kolloide werden reichlich von Kohle aufgenommen. In der Regel steht die Adsorbierbarkeit im Zusammenhang mit der Oberflächenaktivität, aber nicht immer, Zucker bildet z. B. eine Ausnahme.

Es sei ferner auf die Untersuchung von *Hilary Lachs*³ bezüglich der Adsorption durch zwei verschieden geladene Adsorbentien hingewiesen. Auf Grund seiner Untersuchung konnte der Autor das Adsorptionsgleichgewicht für Gemische beliebiger Mengen einer beliebigen Zahl von Adsorbentien voraussehen, wenn die Adsorptionsisotherme gegeben ist.

Aus der reichen Literatur seien außer den schon zitierten Abhandlungen noch folgende hervorgehoben:

Zusammenfassende Referate.

W. Ostwald: Lehrb. d. allg. Chemie (1. Aufl.) 1, 778 bis 791 (1885); (2. Aufl.) 2, 3, 217 ff. (1906).

Wo. Ostwald: Grundriß der Kolloidchemie. Dresden 1909, S. 390 bis 445.

H. Freundlich: Kapillarchemie. Leipzig 1909 und 1922.

Ferner Abhandlungen.

S. Arrhenius: Das Hauptgesetz der Adsorptionserscheinungen. Meddelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2, Nr. 7 (1911).

W. Biltz und *H. Steiner*: Über anomale Adsorption. Koll.-Zeitschr. 7, 113 bis 122 (1910).

H. R. Kruyt und *C. F. van Duin*: Der Einfluß kapillaraktiver Stoffe auf suspensoide Hydrosole. Kolloidchem. Beihefte 5, 269 (1914).

A. Lottermoser: Adsorption in Hydrosolen. Zeitschr. f. Elektrochem. S. 806 (1911). Anomale Adsorption. Koll.-Zeitschr. 9, 135 (1911).

¹ *G. Wiegner*: Journ. f. Landwirtsch. (1912), S. 111 bis 150 u. 197 bis 235. Vgl. auch *G. Kornfeld*: Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 173 (1917); *V. Rotmund* und *G. Kornfeld*: Zeitschr. f. anorg. Chem. 103, 129 bis 163 (1918), daselbst auch Literaturangaben.

² *L. Michaelis* und *P. Rona*: Biochem. Zeitschr. 97, 81 (1919).

³ *Hilary Lachs*: Zeitschr. f. physik. Chem. 91, 155 (1916); Ber. d. Warschauer Ges. d. Wissensch. 9, (1916); 7 (1914); 10 (1917).

- W. Mecklenburg: Über affine Adsorptionskurven. Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 609 (1913).
- W. Reinders: Die Verteilung eines suspendierten Pulvers oder eines kolloidgelösten Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Koll.-Zeitschr. **13**, 235 (1913).
- H. Siegrist: Phénomènes d'Adsorption. Lausanne 1910.
- G. v. Georgievics: Zur Kenntnis der Pikrinsäurefärbungen. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien, Mathem.-naturw. Klasse **120**, Abt. 2b (1911).
- Studien über Adsorption in Lösungen. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien **120**, Abt. 2b (1911).
- Monatshefte f. Chem. **34**, 733 (1913); **34**, 751 (1913); **35**, 643 (1914); **36**, 391 (1915).
- Über Adsorption in Lösungen. Koll.-Zeitschr. **10**, 31 (1912).
- Über eine neue Form und Grundlage des Verdünnungsgesetzes der Elektrolyte. Monatshefte f. Chem. **36**, 771 (1915).
- Über das Wesen und die Ursachen der Sorption aus wässerigen Lösungen. Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 269 (1913).
- Über das Wesen des Vorgangs, welcher bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln stattfindet. Zeitschr. f. physik. Chem. **84**, 353 (1913).
- R. Marc: Über die Adsorption an Krystallen. Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 710 (1911).
- Über Adsorption von Lösungen. Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 58 (1911).
- Über Adsorption und gesättigte Oberflächen. Zeitschr. f. physik. Chem. **81**, 641 (1913).
- Über die Bestimmung der Konzentration kolloidaler Lösungen mittels des neuen Flüssigkeitsinterferometers. Chem.-Ztg. Nr. 58, 537 (1912).
- Eine neue Methode zur Gehaltsbestimmung kolloidaler Lösungen und zur Abwässeruntersuchung. Koll.-Zeitschr. **11**, 195 (1912).
- Über die Wirkung der krystallinen und nichtkrystallinen Bestandteile der Böden bei der Filtration von Abwässern. Silicat-Zeitschr. **1**, Nr. 8 (1913).
- Die Wechselbeziehungen zwischen Kolloiden und krystallinen Stoffen einerseits, krystalloiden und amorphen Stoffen andererseits, sowie einige Vorlesungsversuche zu deren Demonstration. Koll.-Zeitschr. **13**, 281 (1913).
- L. Michaelis und M. Ehrenreich: Die Adsorptionsanalyse der Fermente. Biochem. Zeitschrift **10**, 283 (1908).
- und P. Rona: Untersuchungen über Adsorption. Biochem. Zeitschr. **15**, 196 (1908).
- — Über die Adsorption des Zuckers. Biochem. Zeitschr. **16**, 489. (1909)
- — Die Beeinflussung der Adsorption durch die Reaktion des Mediums. Biochem. Zeitschr. **25**, 359 (1910).
- L. Michaelis und H. Lachs: Über die Adsorption der Neutralsalze. Koll.-Zeitschr. **9**, 275 (1911).

Bei der Adsorption der Neutralsalze wird nicht das Salz als solches adsorbiert, sondern es findet Ionenaustausch statt, besonders in sehr verdünnten Lösungen. Das Verdrängungsgesetz gilt nur für Nichtelektrolyte bzw. für Elektrolyte, aber nicht für Gemische von Elektrolyten und Nichtelektrolyten. Aus solchen Gemischen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten wird jeder Bestandteil so adsorbiert, als wenn er allein vorhanden wäre. Obiges Verdrängungsgesetz besagt, daß zwei Nichtelektrolyte sich gegenseitig beeinflussen; das stärker Adsorbierbare wird auch im Gemisch stärker adsorbiert, aber schwächer als wenn er allein vorhanden wäre.

- G. Wiegner: Der Einfluß von Elektrolyten auf die Koagulation von Tonsuspensionen. Agrikult.-chem. Laborat. der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich. S. 283 (1914).
- O. Ruff: Stoffliche Dispersion und Adsorption. Koll.-Zeitschr. **30**, 356 (1922).
- Iv. Langmuir: The evaporation, condensation, and reflection of molecules and the mechanism of adsorption. Phys. Review N. S. **8**, Nr. 2 (1916).
- The constitution and fundamental prop. of solids and liquids, II. liquids. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 bis 1906 (1917).
- Wilke: Adsorption als Vorstufe der chemischen Verbindung. Inaug.-Diss. Göttingen 1923.

D. Kinetische und elektrische Grundlagen.

39. Einleitung.

Betrachten wir eine kolloide Lösung im Ultramikroskop, so sehen wir sich bewegende Teilchen. Die Bewegung der Teilchen wird um so lebhafter, je kleiner dieselben sind. Unabhängig von äußeren Einflüssen währt dieses Durcheinandereilen der Submikronen monate-, ja jahrelang, solange die Flüssigkeit haltbar ist. Sie liefert einen sichtbaren Beweis für die innere Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle.

Brownsche Bewegung und Diffusion.

Theorien dieser „*Brownschen*“ Bewegung sind von *Einstein* und *v. Smoluchowski* gegeben worden; weitgehende Bestätigungen derselben rühren von *The Svedberg*, *Perrin*, *R. Lorenz* und deren Schülern her.

Die „*Brownsche*“ Bewegung steht in Zusammenhang mit mehreren Dingen von allgemeiner Bedeutung: mit der Diffusion und den Konzentrationsschwankungen. Ein und dieselbe Erscheinung gibt sich uns, wie *v. Smoluchowski* ausführt, je nach dem Standpunkt der Betrachtung in drei verschiedenen Weisen zu erkennen:

1. makroskopisch als Diffusion;
2. mikroskopisch als *Brownsche* Bewegung;
3. als Konzentrationsschwankungen, wenn man die zeitlichen Veränderungen der Teilchenzahl in einem bestimmten, abgegrenzten Volumen in Betracht zieht.

Zwischen allen drei Gebieten besteht ein innerer Zusammenhang, dessen Theorie von *v. Smoluchowski* gegeben worden ist.

Für alle drei Gebiete existieren Formeln, welche die Theorie einer experimentellen Prüfung zugänglich machen. Sie wurden abgeleitet unter der Voraussetzung, daß den Kolloidteilchen dieselbe kinetische Energie zukommt wie den Gasmolekülen, ferner daß das *Boylesche* Gesetz für kolloide Lösungen und Suspensionen ebenso gültig ist wie für Gase und echte Lösungen.

Die Theorie macht also keinen Unterschied zwischen echten krystalloiden und kolloiden Lösungen, und ihre experimentelle Bestätigung ist zugleich der Beweis für die Berechtigung der Voraussetzungen.

Diese Bestätigung ist, wie erwähnt, in umfangreichen Untersuchungen von *Perrin*, *The Svedberg*, deren Schülern und einer Anzahl anderer Forscher gegeben worden, und zwar nach mehreren voneinander unabhängigen Methoden.

Aus Versuchen über die Ortsveränderungen der Teilchen mit der Zeit läßt sich die Größe der räumlichen Verschiebung in guter Übereinstimmung mit der Theorie bestimmen. Diese Ortsveränderung steht in einfachem Zusammen-

hang mit dem Diffusionskoeffizienten der zerteilten Materie, der andererseits auch der direkten Bestimmung zugänglich ist.

Alle die darauf bezüglichen Untersuchungen haben zur Erkenntnis geführt, daß den Kolloidteilchen, geradeso wie den Molekülen, Diffusionsvermögen zukommt, unabhängig von der Art der zerteilten Materie. Denken wir uns also eine Handvoll Tonschlamm in einem Bassin mit Wasser, das der Schwerkraft nicht unterworfen sei, dann werden die Tonteilchen infolge ihrer *Brownschen* Bewegung allmählich sich in der ganzen Wassermasse gleichmäßig verteilen, geradeso wie die Moleküle einer Zuckerlösung, nur viel langsamer¹. Was geschieht aber, wenn wir die Tonsuspension der Schwerkraft nicht entziehen? Die Tonteilchen werden allmählich sedimentieren und sich am Boden des Gefäßes anreichern; man müßte erwarten, daß sie bei ruhigem Stehen schließlich, geradeso wie sedimentierende Sandkörner, sich dicht aneinander lagern und unbeweglich liegenbleiben würden. Dies ist hier nicht der Fall, wir müssen also annehmen, daß Einflüsse vorhanden sind, die der Schwerkraft entgegenwirken; diese sind in der kinetischen Energie sehr kleiner Teilchen zu sehen, die ein Diffusionsvermögen entgegen der Schwerkraft hervorruft, und das Resultat dieser beiden Einflüsse ist „im Sedimentationsgleichgewicht“ eine räumliche Verteilung der Tonteilchen, die demselben Gesetz entspricht wie die Abnahme der Zahl der Luftmoleküle in der Atmosphäre. Geradeso wie die Konzentration der Gasmoleküle in der Luft mit der Höhe abnimmt, so verringert sich auch die Konzentration der kleinen, mikroskopischen Teilchen mit der Höhe. Für erstere gilt bekanntlich die barometrische Exponentialformel, und dasselbe Gesetz beherrscht auch die räumliche Anordnung der suspendierten Teilchen im Sedimentationsgleichgewicht. Nur wird dieselbe Dichteabnahme bei der Luft in mehreren Kilometern Höhe erreicht, bei suspendierten Teilchen aber oft schon in Bruchteilen eines Millimeters; das Gesetz der Abnahme bleibt aber dasselbe. *Perrin* hat dies in einer schönen Experimentaluntersuchung nachgewiesen und konnte gleichzeitig auch zeigen, daß die einzelnen Teilchen einer Mastix- und Gummiguttemulsion dieselbe kinetische Energie besitzen wie die Gasmoleküle. Bei ultramikroskopischen Teilchen kolloider Lösungen ist der Einfluß der Schwerkraft entsprechend der viel kleineren Teilchenmasse ein außerordentlich viel geringerer; daher kommt es, daß die Teilchenabnahme mit der Höhe in der Regel sich unserer Beobachtung entzieht und nur bemerkt wird, wenn die Submikronen und ihre Abstände genügend groß sind.

Konzentrationschwankungen. Die bei Kolloiden sehr lebhaften Bewegungen der Teilchen bedingen ein fortwährendes Schwanken der Teilchenzahl in einem bestimmten, optisch abgegrenzten Volumelement. Die Theorie dieser Schwankungen ist von *v. Smoluchowski* gegeben worden in Zusammenhang mit der Theorie der *Brownschen* Bewegung, und auch diese Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen sind einer experimentellen Prüfung zugänglich, die ein durchaus befriedigendes Resultat ergeben haben.

¹ Es ist für die folgenden Betrachtungen angenommen, daß die Tonteilchen klein, untereinander gleich groß sind und in reines Wasser gebracht werden.

Aus den Schwankungen der Teilchenzahlen läßt sich feststellen, ob das *Boylesche Gesetz* für das untersuchte Hydrosol gültig ist oder nicht; aus Abweichungen bestimmter Art, ob zwischen den Ultramikronen Anziehung oder Abstoßung besteht. Die vielfach in dieser Richtung angestellten Versuche von *The Svedberg*, *Westgren*, *Richard Lorenz* und *Costantin* haben zu dem Ergebnis geführt, daß in genügend verdünnten Solen weder Anziehung noch Abstoßung der Teilchen zu beobachten ist, daß aber konzentriertere Sole und Suspensionen sowie auch Rauchteilchen (*Richard Lorenz*) Abweichungen vom normalen Verhalten aufweisen, die auf Abstoßung schließen lassen.

Abstoßung in-
folge elektrischer
Ladung.

Diese Abstoßung beruht auf elektrischer Ladung der Ultramikronen und kommt erst bei sehr starker Annäherung derselben zur Wirkung. Viele Hydrosole, wohl alle irreversiblen und ein Teil der reversiblen, verdanken ihre Beständigkeit dem Vorhandensein elektrischer Ladungen, auch zahlreiche Reaktionen sind auf dieselben zurückzuführen, und darum müssen die elektrischen Eigenschaften der Kolloide in den folgenden Abschnitten eingehend behandelt werden. Die Teilchen der irreversiblen Hydrosole bleiben also nur deshalb voneinander getrennt in der Flüssigkeit, weil sie elektrische Ladungen tragen; im unelektrischen Zustande und auch wenn sie schwach gleichsinnig geladen sind, ziehen sie sich an, flocken aus, so daß jedes irreversible Sol sofort zur Koagulation gebracht werden kann, wenn man seinen Ultramikronen die elektrische Ladung entzieht.

v. Smoluchowskis Theorie der Koagulation hat schon zu wichtigen Aufschlüssen über die Anziehungssphären der unelektrischen Teilchen geführt; wie wir weiter unten sehen werden, übertrifft der Radius der Anziehungssphäre nach neueren Untersuchungen den Teilchenradius um das Zwei- bis Dreifache.

Peptisation.

Man ist imstande, den Teilchen auf verschiedene Weise elektrische Ladung zu erteilen, ihre schon vorhandene Ladung zu verstärken und abzuschwächen. Das praktischste Mittel der Aufladung wird bei der Peptisation angewendet; bei dieser werden gewisse spezifisch wirkende Elektrolyte als Peptisationsmittel den Gelen, in welchen die nicht oder nur schwach elektrisch geladenen Teilchen flockenartig vereinigt sind, hinzugefügt, worauf Trennung der Flockenverbände in ultramikroskopische Primär- und Sekundärteilchen erfolgt. (Ausführlicheres in den Abschnitten über Peptisation, Kap. 61.)

Bei der Koagulation tritt häufig Gallertbildung ein, lange vorher macht sich aber der langsam verlaufende Koagulationsprozeß durch Zähigkeitszunahme des Hydrosols bemerkbar (Kap. 71).

I. Kinetische Grundlagen.

40. Bewegung der Ultramikronen.

Brownsche
Bewegung.

Eine allen kolloiden Lösungen eigentümliche Eigenschaft ist, wie schon erwähnt, die mehr oder minder lebhafte Bewegung ihrer Teilchen. Dieselbe ist durch die Ultramikroskopie einem näheren Studium zugänglich gemacht worden. Bei sehr großen, im gewöhnlichen Mikroskop noch sichtbaren Teilchen

ist eine, wenn auch viel weniger lebhafte Bewegung schon seit dem Jahre 1827 bekannt. Sie wurde von dem Botaniker *Robert Brown*¹ entdeckt und ist nachher von zahlreichen Physikern eingehend untersucht worden. Eine kurze Zusammenstellung der diesbezüglichen älteren Versuche findet sich in *Lehmans Molekularphysik*, I, 264 (1867).

Die Erscheinung ist auf die verschiedenste Art gedeutet worden. So nahm *Regnault*² an, daß die einseitige Erwärmung der suspendierten Teilchen in der Flüssigkeit feine Strömungen erzeuge, welche die zitternde Bewegung der kleinen Teilchen bewirken; *Wiener*³ dagegen glaubte, daß es sich um eine dem Flüssigkeitszustand eigentümliche Bewegungsart handle, die sich der direkten Wahrnehmung entziehe, durch die Bewegung der Teilchen aber erkennbar werde. Nach *Quincke*⁴ ist die *Brownsche* Bewegung zurückzuführen auf die Ausbreitung von Flüssigkeitsschichten längs der Teilchenoberfläche. Eine wirklich brauchbare Erklärung des Phänomens ist erst durch Anwendung der kinetischen Theorie auf diese Erscheinungen gegeben worden.

Schon *Wiener*, *Cantoni*, *Renard*, *Boussinesq*, *Gouy* haben die Bewegung zurückgeführt auf Zusammenstöße der Teilchen mit den Flüssigkeitsmolekülen, aber erst durch die theoretischen Untersuchungen von *Einstein*⁵ und *v. Smoluchowski*⁶ ist das Phänomen derart beschrieben worden, daß eine experimentelle Prüfung der Theorie erfolgen konnte. Diese Prüfung ist von *The Svedberg*⁷, *Perrin*⁸ u. a. durchgeführt worden und spricht durchaus für die Anwendbarkeit der kinetischen Theorie. Schon ältere Beobachtungen haben auf Tatsachen aufmerksam gemacht, welche geeignet sind, die Unrichtigkeit einiger anderer Erklärungsversuche darzutun. Dahin gehören Beobachtungen, welche die Unabhängigkeit der *Brownschen* Bewegung von äußeren Einflüssen beweisen.

Man kann z. B. Gummiguttsuspensionen wochenlang aufbewahren, man kann sie kochen und nachher abkühlen und findet keine Veränderung der Bewegung. Man kann vor allem anderen, was wichtig ist, die dunklen Wärmestraahlen der Beleuchtung ausschalten oder die Farbe der Strahlen oder die Intensität der Beleuchtung im Verhältnis 1000 : 1 ändern, ohne daß die Bewegung eine Änderung erfährt. Daraus ergibt sich ohne weiteres, daß diese Bewegung nicht auf eine lokale Erwärmung der Flüssigkeit durch die Strahlung

¹ *R. Brown*: Poggendorffs Annalen d. Phys. u. Chem. **14**, 294 bis 313 (1828).

² *J. Regnault*: Journ. de Pharm. (3) **34**, 141 (1858).

³ *Chr. Wiener*: Poggendorffs Annalen d. Phys. u. Chem. **118**, 79 bis 94 (1863).

⁴ *G. Quincke*: Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte, Düsseldorf 1898, S. 20 bis 29; Beibl. z. d. Annalen d. Phys. u. Chem. **23**, 934 bis 937 (1899).

⁵ *A. Einstein*: Drudes Annalen d. Phys. **17**, 549 bis 560 (1905); **19**, 371 bis 381 (1906); Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 235 bis 239 (1908).

⁶ *M. v. Smoluchowski*: Drudes Annalen d. Phys. (4) **21**, 756 bis 780 (1906); **25**, 205 bis 226 (1908).

⁷ *The Svedberg*: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. Upsala 1907, S. 125 bis 160.

⁸ *J. Perrin*: Annales de Chim. et de Phys. (8) **18**, 5 bis 114 (1909). Deutsch von *J. Donau*: Kolloidchem. Beihefte I, S. 1 bis 84 (1910). (Die Atome, Deutsch von *A. Lottermoser*, 3. Aufl., Dresden 1923.

zurückzuführen ist, wie früher angenommen wurde, sondern daß es sich um ein andauerndes, von äußeren Umständen vollständig unabhängiges Phänomen handelt.

Bewegung der
Ultramikronen

Eine beträchtliche Erweiterung der auf die Bewegung kleiner Teilchen bezüglichen Daten ist durch die ultramikroskopische Untersuchung kolloider Lösungen gegeben worden. Untersuchungen dieser Art haben gezeigt, daß die Bewegung mit abnehmender Teilchengröße außerordentlich an Lebhaftigkeit zunimmt, ja daß sogar äußerlich wenigstens ein ganz anderer Charakter der Bewegung auftritt¹. Die Beobachtung in der Kuvette des Ultramikroskops² hat es ermöglicht, eine Reihe von anderen Tatsachen zutage zu fördern, welche gleichfalls für die Beurteilung dieser Phänomene einige Bedeutung haben, und die Beobachtungen früherer Forscher konnten teils bestätigt, teils erweitert werden.

Einige dieser Resultate seien hier wiedergegeben:

1. Die Bewegung wird um so lebhafter, je kleiner die Teilchen sind (verfolgt bis zu viel kleineren Dimensionen, als früher der Beobachtung zugänglich waren); sie ist unabhängig davon, ob man die dunklen Wärmestrahlen in die Kuvette treten läßt oder vorher vollständig absorbiert.

2. Die Bewegung kann nicht zurückgeführt werden auf Konzentrationsänderung durch Verdunstung, denn die Beobachtung fand in einem vollständig geschlossenen Raume statt.

3. Die Bewegung ist unabhängig von der Richtung der Lichtstrahlen³ und unabhängig von der Dauer der Bestrahlung eines bestimmten Flüssigkeitsraumes und von der Intensität der Bestrahlung.

4. Die Bewegung hält Monate, selbst Jahre an.

Es sind namentlich die Beobachtungen, daß die Teilchenbewegung eine andauernde ist, und daß sie unabhängig von der Intensität der Beleuchtung stattfindet, wichtige Beweisgründe gegen die Anschauung *Quinckes*, an welcher noch lange festgehalten wurde. Nur die kinetische Theorie vermag eine ausreichende Erklärung dieser Erscheinungen zu geben.

Weitere sehr eingehende und sorgfältige Untersuchungen in dieser Richtung wurden von *The Svedberg*⁴ durchgeführt, aus denen sich ergab, daß es nicht gelingt, die *Brownsche* Bewegung durch äußere Mittel zu beeinflussen.

Theorie der Bewegung. In neuerer Zeit haben *Einstein* und *v. Smoluchowski* die kinetische Theorie der *Brownschen* Molekularbewegung unabhängig voneinander entwickelt und konnten zu übereinstimmenden Resultaten kommen, welche gestatten, die Voraussetzungen der Theorie an Hand von Experimenten zu prüfen.

¹ *R. Zsigmondy*: Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 684 bis 687 (1902).

² *R. Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 106 bis 111 (1905). Dasselbst findet sich auch eine Tafel, welche die Bewegung ultramikroskopischer Goldteilchen, verglichen mit der von mikroskopischen Teilchen, in 5000facher Vergrößerung veranschaulicht.

³ Man muß dabei absehen von den viel langsameren Bewegungen, welche der Lichtdruck hervorrufen könnte, und welche wahrscheinlich erst bei längerer Verfolgung der Bewegung eines Einzelteilchens bemerkt werden könnten.

⁴ Vgl. *The Svedberg*: Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912.

Es sei zunächst noch kurz wiederholt, daß die Theorie keinen Unterschied macht zwischen eigentlichen Molekülen und kleinen in einer Flüssigkeit schwebenden Teilchen. Diese Teilchen verhalten sich so, als ob sie selbständige Gasmoleküle von normaler kinetischer Energie, aber von verhältnismäßig sehr kleiner freier Weglänge wären.

Einstein gibt für die Bewegung kleiner in Flüssigkeiten enthaltener Teilchen folgende Formel: *Einsteins Formel.*

$$(1) \quad A = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\eta\pi r}},$$

worin bedeuten

A den im Mittel (bei sehr vielen Beobachtungen) zurückgelegten Weg (in der Richtung der x -Achse),

t die dazugehörige Zeit,

R die Gaskonstante,

T die absolute Temperatur,

N die Anzahl der Moleküle im Grammmolekül,

η die Viscosität,

r den Radius der Teilchen.

$v.$ *Smoluchowski* kam, von anderen Voraussetzungen ausgehend, zu derselben Formel.

Die Prüfung der Formel ist nach mehreren Richtungen möglich:

1. Man kann z. B. untersuchen, wie die Bewegung der Ultramikronen sich mit der absoluten Temperatur ändert. Diese Prüfung ist von *Seddig*¹ mit Erfolg an Zinnoberteilchen ausgeführt worden.

2. Man kann untersuchen, wie der zurückgelegte Weg mit dem Teilchenradius und der Viscosität sich ändert. *Prüfung durch The Svedberg.*

Die ersten Versuche in dieser Richtung stammen von *The Svedberg*², dessen Arbeiten hier bahnbrechend waren.

Er kam in seiner ersten Arbeit zu einer annähernden Bestätigung der Formel, insbesondere der Beziehung $\frac{A^2 \eta}{t} = \text{Konst.}$ (für T und $r = \text{Konst.}$), er hat die Unabhängigkeit der Bewegung von der elektrischen Ladung der Teilchen erwiesen und späterhin auch mit seinen Schülern eine recht befriedigende Bestätigung der Formel bei Messungen an kleinen Kolloidteilchen gegeben.

Sehr wichtige Arbeiten, die *Brownsche* Bewegung größerer Teilchen betreffend, hat *Perrin* mit Gummigutt- und Mastixemulsionen durchgeführt. *Perrin* maß in einer großen Zahl von Fällen die Ortsveränderung der mikroskopischen Teilchen von 30 zu 30 Sekunden und erhielt so einen exakten Mittelwert ihrer Verschiebung längs der x -Achse. Seine Messungen waren genügend genau, um daraus den Wert N (die Avogadrosche Konstante) nach der *Einsteinschen* Formel zu berechnen. *Perrins Untersuchungen.*

¹ *M. Seddig*: Habilitationsschr. d. Akad. Frankfurt a. M. 1907; Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 360 bis 384 (1912).

² Vgl. *The Svedberg*: Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912.

Auf eine andere, gleichfalls von *Perrin* herrührende Bestätigung der kinetischen Theorie der *Brownschen* Bewegung wird weiter unten eingegangen werden.

Diffusions-
Koeffizient.

Es besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen der Ortsveränderung der Teilchen mit der Zeit und dem Diffusionskoeffizienten D , der durch die Formel

$$(2) \quad A^2 = 2 D t$$

zum Ausdruck kommt. *The Svedberg* hat diese Formel geprüft gelegentlich der Untersuchungen des Diffusionsvermögens feiner Goldlösungen, deren Teilchengröße er kannte. Der aus den Formeln (2) und (1) berechnete Teilchenradius stimmte mit dem direkt gefundenen gut überein.

41. Sedimentationsgleichgewicht.

Perrin zeigte, daß bei der freiwilligen Sedimentation unter dem Einfluß der Schwere sich Mastix- und andere kleine Teilchen genau nach dem gleichen Gesetze anordnen wie die Moleküle der Atmosphäre unter dem Einfluß der Schwerkraft. Wir wissen, daß der Atmosphärendruck mit der Höhe abnimmt; molekulartheoretisch stellt sich die Sache so dar:

Die Moleküle werden von der Erde angezogen, daher kommt der Atmosphäre eine gewisse Schwere zu, die auf die unteren Schichten drückt; diesem Druck wird durch den Expansionsdruck das Gleichgewicht gehalten, und dieser ist wieder auf die kinetische Energie der Moleküle zurückzuführen. Auf Schichten in größeren Höhen lastet ein geringerer Druck entsprechend der geringeren Zahl der Moleküle, die sich darüber befinden. Da bei Gasen die Molekülzahl in einem bestimmten Volumen (bzw. die Dichte) dem Drucke proportional ist, so müssen beide mit der Höhe abnehmen. Diese Abnahme kann nach einer Formel, die *Laplace* abgeleitet hat, berechnet werden. Der geniale Schritt, den *Perrin* getan hat, war die Übertragung dieses Gesetzes auf Suspensionen und die Prüfung desselben an Gummigutt- und Mastixhydrosolen. Man braucht nur anzunehmen, daß die Teilchen einer Suspension dieselbe kinetische Energie besitzen wie die Moleküle und zu berücksichtigen, daß die Mikronen nicht im Vakuum, sondern in Wasser suspendiert sind und demgemäß einen Auftrieb erleiden, so kommt man zur Gleichung des Sedimentationsgleichgewichtes.

$$(3) \quad \ln \frac{n_0}{n} = \frac{N}{RT} \cdot v (\Delta - \delta) g h .$$

Hierin bedeutet

n_0 die Teilchenzahl in einem sehr kleinen Volumen der Bodenschicht;

n die Teilchenzahl in dem gleichen Volum einer Schicht in der Höhe h ;

v das Teilchenvolumen;

Δ die Teilchendichte;

δ die Dichte des Mediums;

g die Beschleunigung durch die Erdschwere;

h die Höhe.

N , R , T haben dieselbe Bedeutung wie in Formel (1).

Die Formel enthält lauter bekannte oder bestimmbare Größen; n_0 und n werden bei Mastixsuspensionen mikroskopisch ausgezählt, die Höhe h an der Mikrometerschraube abgelesen; das Volumen v und die Dichte Δ der Teilchen wurden von Perrin sorgfältig bestimmt. Die Verteilung der Mikronen unter dem Einfluß der Schwere ergab sich qualitativ ebenso wie bei einem Gase, quantitativ stellt sich aber ein großer Unterschied heraus; so ist z. B. die Abnahme der Konzentration bis auf die Hälfte, welche die Atmosphäre bei einer Höhe von etwa 6 km zeigt, hier bei einer Höhe von weniger als $\frac{1}{10}$ mm erreicht, weil der Einfluß der Schwerkraft auf diese „Riesenmoleküle“ [der im Ausdruck $v(\Delta - \delta)g$ zur Geltung kommt] außerordentlich viel größer ist als auf die Luftmoleküle.

Perrin war auf Grund seiner Versuche in der Lage, die kinetische Energie eines Einzelteilchens zu berechnen und fand sie übereinstimmend mit der eines Moleküls. Wie erwähnt, ist eine Voraussetzung der Ableitung, daß das Boylesche Gesetz für kolloide Lösungen gültig ist. Dies hat sich bestätigt in allen Fällen, wo die Teilchen große Abstände voneinander haben. Wie bei Gasen bei höheren Drucken Abweichungen zu beobachten sind, so auch hier, wenn Mikronen einander sehr nahe kommen. Aus der Art der Abweichung kann man auf Anziehung oder Abstoßung zwischen den Teilchen schließen; Costantin hat letzteres bei sehr konzentrierten Gummiguttsolen gefunden. Dasselbe fand er auch bei Anwendung der Formel über die Konzentrationsschwankungen.

Eingehende Untersuchungen von The Svedberg und seinen Schülern, insbesondere von Arne Westgren¹ haben zu einer weitgehenden Bestätigung der Formel für das Sedimentationsgleichgewicht geführt. Gegenüber diesen mit äußerster Sorgfalt durchgeführten Untersuchungen erscheinen Bedenken, welche gegen die Allgemeingültigkeit des Perrinschen Verteilungsgesetzes geäußert wurden², noch nicht so schwerwiegend, daß sie in vorliegendem Buche berücksichtigt werden müßten. Die Einflüsse, welche das Sedimentationsgleichgewicht stören, namentlich in größeren Gefäßen, die Schwierigkeit, wirklich gleichteilige Suspensionen und Sole zu erhalten, u. a. mögen den Abweichungen, die bisweilen gefunden wurden, zugrunde liegen.

Ausführlicher werden Brownsche Bewegung und Sedimentationsgleichgewicht in Perrins³ und Mecklenburgs⁴ Monographien behandelt.

Auch die örtliche Verteilung von Molekülen und Ultramikronen ist einer theoretischen und experimentellen Behandlung zugänglich. Die diesbezügliche theoretische Untersuchung ist von v. Smoluchowski⁵ gegeben worden. An der Hand der von v. Smoluchowski gegebenen Formeln hat Svedberg⁶ allein

¹ Arne Westgren: Inaug.-Diss. Upsala 1915; Zeitschr. f. anorg. Chem. **94**, 193 (1916).

² Vgl. E. F. Baston und Miß E. Bishop: Proc. of the Roy. Soc. (A) **100**, 414 (1922) und Alfred W. Porter und J. J. Hedges: Trans. Faraday Soc. **18**, (1922).

³ Perrin: „Die Atome“. Deutsche Übersetzung von A. Lottermoser. Dresden und Leipzig 1914. III. Aufl. 1923.

⁴ W. Mecklenburg: Die experimentelle Grundlegung der Atomistik. Jena 1910.

⁵ M. v. Smoluchowski: Boltzmann-Festschrift. Leipzig 1904, S. 626 bis 641.

⁶ The Svedberg: Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 547 bis 556 (1910); ders. und K. Inouye: ibid. **77**, 145 bis 191 (1911).

und mit *Inouye* eingehende experimentelle Untersuchungen der Verhältnisse vorgenommen, aus denen gleichfalls die Angemessenheit der molekular-theoretischen Anschauungen bezüglich kolloider Lösungen hervortritt.

42. Konzentrations-Schwankungen.

Betrachtet man ein stark verdünntes Sol im Ultramikroskop, so beobachtet man ein fortwährendes Schwanken der Teilchenzahlen in dem optisch abgegrenzten Volumen v ; man erhält z. B. in Zeitabständen von je 2 Sekunden die von *The Svedberg* beobachteten Zahlen:

1 2 0 0 0 2 0 0 1 3 2 4 1 2 3 1 0 2 1 1 1 3 1 1 2 5 1 1 1 0 2 3 3 3 1 3 usw.

Diese stets schwankenden Einzelwerte seien mit n bezeichnet; also in obiger Reihe:

$$n = 1, 2, 0, 0 \dots \text{usw.}$$

Summiert man tausend solcher Einzelwerte n und dividiert die gefundene Zahl durch 1000, so erhält man ν , die Anzahl der Submikronen, welche bei gleichmäßiger Verteilung auf das Volumen v entfallen würde. Die von *v. Smoluchowski* gegebene und von *Richard Lorenz* und *Eitel*¹ in ausführlicher und sehr verständlicher Form abgeleitete Formel

$$W_{(n)} = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!}$$

ermöglicht die relative Häufigkeit $W_{(n)}$ (Wahrscheinlichkeit des Auftretens von n Teilchen im Volumen v) jeder Zahl n zu berechnen; man kann also auf diese Art bestimmen, wie oft die Zahl 1 oder die Zahl 2 oder 3 usw. unter den 1000 Einzelwerten auftreten wird. *v. Smoluchowski* hat aus der erwähnten *Svedbergschen* Zahlenreihe die Werte W_n berechnet, und daraus die Werte K_{ber} , die sich in nachstehender Tabelle finden.

Tabelle 5.

	0	1	2	3	4	5	6	7
$K \dots$	112	168	130	69	32	5	1	1
$K_{ber} \dots$	110	170	132	68	26,4	8	2	0,5

Darin ist die empirische Häufigkeit der Zahlen durch den Wert K gegeben, während die berechnete als K_{ber} angeführt wird. Die Übereinstimmung ist angesichts der relativ geringen Zahl der Einzelwerte (518 Zählungen) eine sehr gute. Treten erhebliche Abweichungen der berechneten von den beobachteten Zahlen auf, so kann man hier wie bei der Sedimentation auf Anziehung oder Abstoßung schließen.

Wie man aus der angeführten Formel für $W_{(n)}$ ersieht, hängt die Größe der Schwankungen ausschließlich von der durchschnittlichen Teilchenzahl in dem Volum v ab; die Größe des Volumens v , die Art der in Betracht kommenden

¹ *R. Lorenz* und *W. Eitel*: Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 293 bis 304 u. 434 bis 440 (1914).

Teilchen, die Natur des flüssigen Mediums, die Temperatur usw. sind für die Größe der Schwankungen vollständig gleichgültig, vorausgesetzt, daß die Berechnung sich auf eine genügende Zahl von Beobachtungen stützt.

Anders ist es dagegen mit der Geschwindigkeit der Konzentrationschwankungen; die erwähnten Umstände sind ganz wesentlich bestimmend für die zeitliche Veränderung der Schwankungen. Die Berechnung dieser Schwankungsgeschwindigkeit ist ein recht schwieriges Problem, aber gleichfalls von *v. Smoluchowski* gelöst. Da die *Brownsche* Bewegung als eigentliche Ursache der Konzentrationschwankungen aufzufassen ist, so wird es klar, daß alle Umstände, welche dieselbe beeinflussen, wie Zähigkeit, Temperatur usw. auch auf die Schwankungsgeschwindigkeit von Einfluß sein müssen. *v. Smoluchowski* berechnet zunächst die Wahrscheinlichkeit P , daß sich ein einziges, anfangs irgendwo innerhalb des Volumens v befindliches Teilchen nach Ablauf des Zeitintervalls t außerhalb v befindet. Dieses P läßt sich auch auffassen als derjenige Bruchteil einer anfangs den Raum v gleichmäßig erfüllenden Substanz, welcher in der Zeit t über dessen Grenzflächen hinausdiffundieren würde, falls der äußere Raum anfangs von jener Substanz völlig leer wäre.

Geschwindigkeit der Konzentrationschwankungen.

Berücksichtigt man mehr Teilchen, so erhält man recht komplizierte Formeln, aus welchen man einfache Resultate für die durchschnittliche Änderung der Teilchenzahl, welche in der Zeit t eintritt, ableiten kann.

Durch diese Rechnungen ist nun ein Zusammenhang zwischen *Brownscher* Bewegung, Diffusion und den Konzentrationschwankungen dargelegt worden. Man kann somit nach einer auf ultramikroskopischem Wege gewonnenen Statistik der Teilchenzahlen den Diffusionsfaktor P und daraus den Diffusionskoeffizienten D bestimmen, welcher gleichzeitig für die *Brownsche* Bewegung maßgebend ist, und außerdem einen Einblick in Erscheinungen gewinnen, an welchen sich der Übergang zwischen der makroskopisch irreversiblen Diffusion und den ultramikroskopischen Schwankungserscheinungen sowohl theoretisch wie experimentell verfolgen läßt.

Auf die Frage nach der Umkehrbarkeit irreversibler Prozesse oder auch nach den Gültigkeitsgesetzen des zweiten Hauptsatzes, die für die theoretische Physik die größte Wichtigkeit besitzt, kann hier naturgemäß nicht näher eingegangen werden. Ich verweise diesbezüglich auf *v. Smoluchowski's* Göttinger Vorträge¹. Nur einige erläuternde Bemerkungen seien hier eingefügt.

Befinden sich im Volum v sehr zahlreiche Teilchen, außerhalb viel weniger, so werden dieselben das Bestreben haben, durch Diffusion nach außen zu wandern. Die ursprünglich große Zahl n wird sich also verringern, und man darf, da die Diffusion ein thermodynamisch irreversibler Prozeß ist, erwarten, daß die Zahl n überhaupt nicht mehr wiederkehren wird. *v. Smoluchowski* hat aber durch Ausrechnung der Wiederkehrzeit gezeigt, daß eine solche zufällige Anhäufung von Teilchen nach einem sehr großen Zeitintervall doch stattfinden kann. In der oben erwähnten *Svedbergschen* Zahlenreihe ist die größte von ihm

¹ Phys. Zeitschr. **17**, 557 bis 571 und 587 bis 599 (1916). Dasselbst auch alle hierhergehörigen Literaturzitate.

beobachtete Zahl $n = 7$; es läßt sich nun berechnen, daß die Zahl $n = 7$ in den von *Svedberg* eingehaltenen Verhältnissen in 26 Minuten durchschnittlich wiederkehren wird, während beispielsweise die Zahl $n = 17$ erst in 500 000 Jahren wieder auftreten würde. Eine experimentelle Untersuchung dieses Gebietes, die auch eine Bestätigung der *v. Smoluchowskischen* Rechnungen bezüglich des P enthält, ist von *A. Westgren*¹ durchgeführt worden.

43. Diffusion und osmotischer Druck.

Wie schon weiter oben dargetan (S. 130), steht die Diffusion in unmittelbarem Zusammenhang mit der Ortsveränderung der Teilchen durch die *Brownsche* Bewegung, und zwar durch die Formel

$$A^2 = 2 D t,$$

worin D den Diffusionskoeffizienten bedeutet.

Die Diffusion geht als Resultat aus der ungestörten *Brownschen* Bewegung hervor, wie *v. Smoluchowski* ausführte². Werden die Teilchen aber in ihrem Ausbreitungsbestreben durch eine für sie undurchlässige Membran gehindert, so vermögen sie einen ihrer Zahl und kinetischen Energie entsprechenden Druck auf die Membran auszuüben, der sich berechnen läßt und dem osmotischen Druck der Kolloidlösung entspricht.

Falls die Teilchen keine merklichen Kräfte aufeinander ausüben und sich unabhängig voneinander bewegen, wie in verdünnten kolloiden Lösungen, ist der osmotische Druck der Teilchenzahl proportional, und die Lösung gehorcht dem *Boyle-van't Hoffschen* Gesetz. Nach der kinetischen Gastheorie ist der Gasdruck $p = \frac{1}{3} m u^2 \cdot n$, worin m und u Masse und Geschwindigkeit der betreffenden Moleküle und n ihre Zahl pro Kubikzentimeter bedeuten. Dieselbe Formel gilt für den osmotischen Druck. Freilich ist der Druck in den bisher in Betracht gezogenen Fällen, z. B. bei verdünnten Goldhydrosolen, meist so gering, daß er sich der direkten Messung entzieht. Sein Vorhandensein offenbart sich aber im Diffusionsbestreben bei feineren Zerteilungen und bei größeren dem Mikroskopiker bei Beobachtung des Sedimentationsgleichgewichts, woselbst der in einer bestimmten Horizontalschicht vorhandene osmotische Druck dem Druck der darüber befindlichen unter dem Einfluß der Schwere stehenden Teilchen das Gleichgewicht hält, geradeso wie der Expansionsdruck in den unteren Schichten der Atmosphäre³. Bei teilchenreicheren Lösungen ist hingegen der osmotische Druck einer direkten Messung durchaus zugänglich, und man verwendet dafür Apparate, die bereits in Kap. 11 beschrieben sind. Häufig genug treten Komplikationen auf, durch welche die Deutung der Messungsergebnisse erschwert wird. In den konzentrierteren Lösungen müssen Abweichungen vom *Boyle-van't Hoffschen* Gesetz auftreten,

¹ Archiv für Math., Astr. och Fis. 11, Nr. 14 (1916) und 13, Nr. 14 (1918).

² *v. Smoluchowski*: Phys. Zeitschr. 17. 557 bis 577, woselbst u. a. ausgeführt wird, daß die Verteilung von Kugeln, die über das *Galtonsche* Brett herabrollen, dieselbe ist wie die durch Diffusion zustande kommende.

³ S. S. 125 u. 130.

geradeso wie bei den Krystalloiden oder Gasen, schon wegen des Eigenvolums der Teilchen, aber außerdem weil Anziehungs- und Abstoßungskräfte zur Wirkung kommen können. Diese Einflüsse kommen aber bei irreversiblen Hydrosolen meist nicht sehr in Betracht, schon deshalb nicht, weil die Hydrosole sich meistens nicht so weitgehend konzentrieren lassen. Beträchtlicher ist schon der Einfluß der Elektrolyte, welche das Membrangleichgewicht mitbestimmen, wie weiter unten gezeigt werden wird. Weitaus den größten Einfluß auf die Messungsergebnisse des osmotischen Drucks haben aber in der Regel die Veränderungen der Teilchenzahlen, welche in den Kolloidlösungen selbst infolge von Änderungen der Temperatur und Konzentration entstehen. Diese Einflüsse bedingen in der Regel die merkwürdigen bei Druckmessungen beobachteten Abweichungen vom *van't Hoff*schen Gesetz und lassen nicht unwichtige Rückschlüsse auf die in kolloiden Lösungen erfolgenden Zustandsänderungen zu, falls nicht Elektrolyte störend wirken.

Diese Betrachtungen über osmotischen Druck beziehen sich auf verdünnte Lösungen, für konzentrierte kann nach *Wo. Ostwald*¹ noch der Quellungsdruck mit in Betracht kommen.

44. Osmotischer Druck und Teilchenzahl.

Ein wichtiges Ergebnis der theoretischen Forschungen ist, wie erwähnt, daß einem suspendierten Teilchen dieselbe mittlere kinetische Energie zukommt wie einem Gasmolekül.

Je nach der Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen osmotisch wirksamen (d. h. der die Membran nicht passierenden) Teilchen wird der osmotische Druck einer Kolloidlösung größer oder geringer sein, und wir haben — falls störende Einflüsse fehlen — im osmotischen Druck ein Mittel, die Zahl dieser Teilchen zu bestimmen. Tatsächlich ist vielfach bestätigt, daß bei allen Veränderungen, die eine Verminderung der Teilchenzahl herbeiführen, auch der osmotische Druck der Kolloidlösung fällt. Dies gilt ebensowohl für „lyophile“ wie für „lyophobe“ Kolloide. Man hat demnach keinerlei Veranlassung, in bezug auf ihr osmotisches Verhalten zwischen elektrolytbeständigen und elektrolytempfindlichen Hydrosolen zu unterscheiden, beide lassen sich vielmehr gemeinsam behandeln.

Die oben erwähnte Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Teilchenzahl ist qualitativ in mehrfacher Richtung bestätigt worden.

Vielfach verändern sich Kolloidlösungen allmählich unter beträchtlicher Veränderung ihrer Teilchenzahl: Amikronen treten zu Submikronen zusammen, aus Primärteilchen entstehen Sekundärteilchen. Schließlich koaguliert ein derartiges Hydrosol. Wird ein solcher Vorgang im Osmometer verfolgt, so bemerkt man Abnahme des osmotischen Druckes, der mit der Koagulation (oder schon vorher) auf Null herabsinkt. Andere Kolloide sind sehr beständig, bei ihnen kann man monatelang den Druck auf nahezu derselben Höhe erhalten; auch ultramikroskopisch ist bei ihnen keine Veränderung nachzuweisen.

¹ *Wo. Ostwald*: Koll.-Zeitschr. 24, 7 bis 26 (1919).

Die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Temperatur ist recht interessant; auch hier gilt das früher Gesagte: Einflüsse, welche Teilchenvereinigung herbeiführen, wirken druckvermindernd. Bei Eisenoxyd bewirkt Temperatursteigerung eine Teilchenaggregation; der osmotische Druck nimmt ab. Bei anderen Kolloiden wird die Teilchenzahl durch Temperatursteigerung erhöht (Gelatine); hier zeigt sich eine Drucksteigerung, die größer ist als sie sich nach den Lösungsgesetzen aus der ursprünglichen osmotischen Konzentration und dem Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes berechnen läßt.

45. Einfluß der Elektrolyte auf den osmotischen Druck.

Das oben Gesagte gilt für Kolloidlösungen ohne störende Einflüsse. Die Gegenwart von Elektrolyten kann in mehrfacher Hinsicht Komplikationen herbeiführen; einmal durch Veränderung des Zerteilungszustandes und der Ionisation der Kolloide, dann auch durch Beeinflussung der Membran, schließlich durch osmotischen Gegendruck, der durch die Membran diffundierenden Ionen (s. Membrangleichgewichte). Man wird also aus Versuchen über osmotischen Druck bei Gegenwart von Elektrolyten nur mit äußerster Vorsicht Schlüsse über den wahren Zerteilungsgrad einer Kolloidlösung ziehen können.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, verhalten sich viele Hydrosole mit elektrisch geladenen Teilchen selbst wie Elektrolytlösungen hochmolekularer Stoffe, deren Dissoziation von Einfluß ist auf den osmotischen Druck derart, daß die von den Kolloidteilchen abdissoziierten Ionen, welche die Membran infolge elektrostatischer Wirkung nicht durchdringen, am osmotischen Druck bis zu einem gewissen Grade beteiligt sind. Es erschien eine Zeitlang zweifelhaft, ob diese Ionen (die man sich in dem äußeren Teil der elektrischen Doppelschicht enthalten denken kann) überhaupt am osmotischen Druck beteiligt sind. Gelegentlich der Diskussionen über osmotischen Druck und Leitfähigkeit von Farbstofflösungen der Kongogruppe wurde dieser Gedanke zum Ausdruck gebracht; auch sprechen die Ergebnisse der Forschungen über Sedimentationsgleichgewicht durchaus im Sinne der Auffassung, daß elektrisch geladene Kolloidteilchen (samt den zu ihrer Doppelschicht gehörigen Ionen) sich osmotisch wie Einzelteilchen verhalten, falls ihre Abstände genügend weit sind. Es existieren aber Tatsachen, aus welchen unzweifelhaft hervorgeht, daß die abdissoziierten Ionen bei Kolloidlösungen feineren Zerteilungsgrades am osmotischen Druck beteiligt sind, wenn auch nicht in so hohem Maße, wie man es auf Grund der klassischen Theorie der Elektrolyte erwarten könnte¹.

Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn man zu den Hydrosolen frei diffundierende Elektrolyte hinzufügt: Neben der Beeinflussung des Membrangleichgewichts (Kap. 69) bewirken sie allerlei Veränderungen der Membran und der Kolloidlösungen. Von letzteren seien nur erwähnt:

¹ Siehe *Zsigmondy*: Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 211 (1924). Der Grund für die mindere osmotische Wirksamkeit der Ionen ist auf elektrostatische Anziehung zwischen ihnen und den polyvalenten Mizellionen zurückzuführen, die u. a. in der *Debye-Hückel*-schen Theorie der Elektrolyte berücksichtigt ist.

Bei fällenden Elektrolyten: Teilchenaggregation, die sich im Osmometer früher bemerkbar macht als im Ultramikroskop und die vielfach nachgewiesen wurde; daneben Zurückdrängen der elektrolytischen Dissoziation der Mizelle, gleichfalls druckvermindernd.

Bei Zusatz von Peptisationsmitteln zu einem Hydrosol (z. B. von Säuren oder Alkalien, die mit der Kolloidsubstanz Salze zu bilden vermögen), können Wirkungen entgegengesetzter Art auftreten: Aufladung der Kolloidteilchen unter Bildung osmotisch wirksamer abdissoziierter Ionen; daneben Aufteilung von Kolloidteilchen in kleinere; dieser Vorgang wirkt gleichfalls druckerhöhend. Dagegen wirken druckvermindernd: der osmotische Gegendruck der diffundierenden Ionen im Außenwasser, die Herabsetzung des Dissoziationsgrades der Mizellen durch überschüssige Elektrolyte (s. o.) und bei sehr viel Peptisationsmittel auch eine aggregierende Wirkung der zugesetzten Elektrolyte.

Eingehende Untersuchungen auf diesem Gebiete sind bei kolloiden Farbstofflösungen und bei Eiweißlösungen durchgeführt worden.

*Jaques Loeb*¹ z. B. kommt auf Grund seiner zahlreichen Versuche über den osmotischen Druck von Eiweißlösungen bei Gegenwart von Elektrolyten zur Ansicht, daß alle Erscheinungen auf Grund der Annahme von Salzbildung zwischen den amphoteren Eiweißstoffen und Säuren resp. Basen unter Berücksichtigung des *Donnanschen* Membrangleichgewichts zu erklären wären. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß viele Eiweißlösungen durch Elektrolytlösungen in ihrem Dispersitätsgrade weitgehende Änderungen erleiden, die unmöglich ohne Einfluß auf den osmotischen Druck bleiben können. Im isoelektrischen Gebiet zeigen sich Gelatinelösungen z. B. ganz erfüllt mit Ultramikronen, die bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure verschwinden; aus größeren Teilchen werden also feinere, die zweifellos ebensogut wie die Chlorionen des sog. „Gelatinechlorids“ am osmotischen Druck teilnehmen. Eine große Stabilität scheint hingegen den Primärteilchen von Eialbumin zuzukommen, über das *Sørensen* mit seinen Mitarbeitern eine Reihe meisterhafter Arbeiten ausgeführt hat. Nach *Sørensen*² ist krystallines Eialbumin in wässrigen Lösungen im wesentlichen molekular³ zerteilt. Bei Zusatz von Ammonsulfat tritt Kondensation der Moleküle ein, und zwar so, daß je zwei Albuminmoleküle durch (schätzungsweise) drei Sulfatreste ($\text{SO}_4 =$) unter Salzbildung verknüpft sind. Ein höherer Salzgehalt bedingt Auskrystallisieren des Albuminsulfats. In dieser mit äußerster Sorgfalt und Kritik durchgeführten Abhandlung wird u. a. gezeigt, daß eine Eialbuminlösung gegebener Zusammensetzung bei gegebener Temperatur stets ein und denselben osmotischen Druck besitzt.

Historisches.

Untersuchungen über den osmotischen Druck verschiedener Kolloidlösungen und seine Abhängigkeit von der Teilchenaggregation wurden schon

¹ *Jaques Loeb*: Abhandlungen in: Journ. of gen. Physiol. 1920—1921; ferner: Die Naturwissenschaften 11, 213 (1923). Vgl. auch *Wo. Ostwald*, ibid 1923.

² *S. P. L. Sørensen*: Zeitschr. f. phys. Chem. 106, 1 bis 129 (1919).

³ Molekulargewicht der wasserfreien Eialbumine ca. 34 000.

von *Moore*, *Parker* und *Roaf*¹ durchgeführt. Ganz allgemein zeigte sich die erwähnte Abhängigkeit von dem Aggregationsgrade der Ultramikronen.

Eiweiß und
Elektrolyte.

Der Einfluß von Elektrolyten auf den osmotischen Druck von Eiweiß und Gelatine wurde von *Lillie*² festgestellt. Zur Außen- und Innenflüssigkeit wurde soviel Elektrolyt zugefügt, daß beide die gleiche Menge enthielten. *Lillie* hat einige hundert Versuche durchgeführt, in denen gezeigt wurde, daß alle Elektrolyte, welche fällend auf das Hydrosol wirken³, den osmotischen Druck herabsetzen, andere dagegen, welche die Quellung begünstigen, auch den osmotischen Druck erhöhen.

Direkte Messungen der Diffusion von Hydrosolen sind schon von *Graham*⁴, neuerdings von *Arrhenius*⁵ und *Herzog*⁶ ausgeführt worden.

Die Diffusionskonstanten D in $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \cdot 10^5$ sind meist klein, so ergibt sich für Ovalbumin z. B. 0,052, was einem Molekulargewicht von etwa 20 000 entsprechen würde⁷.

Die mit geeigneten Membranen erzielten Resultate von *Pfeffer*⁸, *Rodewald* und *Katlein*⁹, von *Duclaux*¹⁰, *Moore* und *Roaf*¹¹, *Lillie*¹², *Biltz*¹³ u. a. sind sehr mannigfaltig und sollen später besprochen werden.

Der osmotische Druck darf nicht verwechselt werden mit anderen osmotischen Erscheinungen, die sehr komplizierter Natur sind, und von der Art der Membranen und ihrer Beeinflussung durch Elektrolyte in hohem Maße abhängig sind. Aus der Art und Geschwindigkeit des Aufstiegs oder Abfallens der Flüssigkeitssäule im Osmometer lassen sich nur mit äußerster Vorsicht Schlüsse ziehen, weil es sich hier nicht um Gleichgewichte handelt.

II. Elektrische Grundlagen.

46. Elektrische Eigenschaften der Kolloidteilchen.

Unter dem Einfluß einer elektrischen Potentialdifferenz wandern die Teilchen fast aller Kolloide zu den Elektroden, je nach ihrer Natur entweder zur Anode oder zur Kathode („Kataphorese“ oder „Elektrophorese“).

¹ *B. Moore* und *W. H. Parker*: *Americ. Journ. Physiol.* **7**, 262 (1902); *ders.* und *H. E. Roaf*: *Biochemical Journ.* **2**, 34 (1906). Über andere Arbeiten von *Moore* und Mitarbeitern siehe *Koll.-Zeitschr.* **13**, 133 (1913).

² *R. S. Lillie*: *Amer. Journ. of Physiol.* **20**, 127 bis 169 (1907).

³ Dieser Einfluß geht bei Gelatine parallel einer quellungsvermindernden Wirkung der betreffenden Elektrolyte. Man wird wohl in beiden Fällen dieselbe Ursache, Begünstigung des Zusammentretens von Gelatineamikronen, erblicken.

⁴ *Th. Graham*: *Philos. Transact.* **1861**, 183; *Liebigs Annalen* **121**, 13 (1862).

⁵ *Sv. Arrhenius*: *Immunochemie*, S. 17 (1907).

⁶ *R. O. Herzog*: *Zeitschr. f. Elektrochem.* **13**, 533 bis 539 (1907).

⁷ *S. Lehrbücher der physikal. Chemie.*

⁸ *W. Pfeffer*: *Osmotische Untersuchungen*. Leipzig 1877.

⁹ *H. Rodewald* und *A. Katlein*: *Zeitschr. f. physik. Chem.* **33**, 579 bis 592 (1900).

¹⁰ *J. Duclaux*: *Compt. rend.* **140**, 1468, 1544 bis 1547 (1905); *Journ. de chim. phys.* **5**, 29 bis 56 (1907).

¹¹ *B. Moore* und *H. E. Roaf*: *Biochemical. Journ.* **2**, 34 (1906); **3**, 55 (1907).

¹² *R. S. Lillie*: *Amer. Journ. of Physiol.* **20**, 127 bis 169 (1907).

¹³ *W. Biltz* und *A. v. Vegesack*: *Zeitschr. f. physik. Chem.* **68**, 357 bis 382 (1909).

Die älteren diesbezüglichen Beobachtungen rühren von *Picton* und *Linder*¹, *Coehn*², *Lottermoser*³ u. a. her; seither ist das Phänomen der elektrischen Überführung vielfach studiert worden.

Über die gewöhnliche Ladung der Teilchen in Kolloidlösungen, wie man sie nach den üblichen Darstellungsverfahren und nach Dialyse erhält, gibt die nachstehende Tab. 6 Auskunft.

Tabelle 6.		Ladung der Teilchen:
Zur Kathode wandern		Zur Anode wandern
	+	—
Kolloidales Eisenoxyd.		Gold, Silber, Platin.
„ Cadmiumhydroxyd.		Schwefel.
„ Aluminiumoxyd.		Schwefelarsen.
„ Chromoxyd.		Schwefelantimon.
„ Titansäure.		Schwefelkupfer.
„ Thoriumoxyd.		Schwefelblei.
„ Zirkoniumoxyd.		Schwefelcadmium.
„ Cerioxyd.		Mastix.
		Gummigutt. Gummi arabicum.
		Lösliche Stärke.
Basische Farbstoffe, gleichgültig ob als Kolloid oder als Elektrolyt gelöst (in reinem Wasser) ⁴ .		Kieselsäure.
		Zinnsäure.
		Cassiusscher Purpur.
		Molybdänblau.
		Wolframblau.
		Vanadinpentoxyd.
		Saure Farbstoffe (sowohl Kolloide wie Krystalloide in reinem Wasser) ⁴ .

Die Tabelle enthält nur Angaben über die Teilchenladungen, wie man sie unter den gewöhnlichen Bedingungen bei Kolloiden feststellt. Unter Umständen können dieselben Kolloide auch den entgegengesetzten Wanderungssinn aufweisen.

Vielfach ist der Einfluß von zugesetzten Elektrolyten, insbesondere von Wasserstoff- und Hydroxylionen, bestimmend für den Wanderungssinn; so fand *Hardy*⁵, daß suspendiertes Eiweiß in reinem Wasser so gut wie keine Ladung zeigte, Spuren von Alkalien aber eine anodische und Spuren von Säuren eine kathodische Konvektion hervorriefen.

*Perrin*⁶ fand diese Regel bezüglich zahlreicher suspendierter Pulver bestätigt; Spuren von Säuren veranlassen Fortführung nach der Kathode;

¹ *H. Picton* und *S. E. Linder*: Journ. Chem. Soc. **61**, 148 bis 172 (1892).

² *A. Coehn*: Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 63 bis 67 (1897).

³ *A. Lottermoser* und *E. v. Meyer*: Journ. f. prakt. Chem. (2) **56**, 241 bis 247 (1897).

⁴ Bezieht sich auf rein wässrige Lösungen. Setzt man Säuren oder Laugen zu, so werden die Farbstoffe chemisch verändert, worauf Änderungen des Wanderungssinnes der Teilchen eintreten, auf die *R. Keller*, Prag, in Koll.-Zeitschr. **25**, 60 (1919) aufmerksam macht, und die sich wohl durch Berücksichtigung der chemischen Umsetzung der Farbstoffe erklären lassen.

⁵ *W. B. Hardy*: Journ. of Physiol. **24**, 288 bis 304 (1899); Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 385 bis 400 (1900).

⁶ *J. Perrin*: Compt. rend. **136**, 1388 bis 1391 (1903); **137**, 513 bis 514, 564 bis 566 (1903).

Spuren von Basen nach der Anode. Ähnliches kann man bei manchen Hydrosohlen beobachten, z. B. bei Eiweißlösungen, wo *Pauli*¹ gleichfalls die *Hardy*-sche Regel bestätigt fand.

In hohem Grade bemerkenswert ist, daß, wie *Coehn*² fand, auch krystalloide Lösungen von Nichtelektrolyten, wie Zuckerlösungen, durch den elektrischen Strom zur Kathode oder Anode geführt werden, und zwar ebenso wie Eiweiß in schwach alkalischer Lösung zur Anode, in schwach saurer Lösung zur Kathode.

Aber nicht allgemein gilt die erwähnte Regel; es gibt Kolloide, welche ihren Wanderungssinn beibehalten sowohl in neutraler wie in schwach saurer, wie auch in schwach basischer Lösung. Dahin gehören kolloides Gold und die Kieselsäure, welche für gewöhnlich zur Anode wandert und welche erst bei Anwendung von viel Säure ihren Ladungssinn umkehrt.

Die kolloiden Metalle wandern für gewöhnlich zur Anode; sie kehren aber ihren Wanderungssinn um unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln, wie Ozon, Chlor u. dgl., wie *Billitzer*³ gefunden hat.

Die elektrische Wanderungsgeschwindigkeit der Kolloidteilchen stimmt der Größenordnung nach überein sowohl mit der der meisten Ionen als auch mit der der Suspensionen, wie aus folgender Tab. 7 zu entnehmen ist, welche die Geschwindigkeit der Teilchenbewegung in μ pro Sekunde für ein Potentialgefälle von 1 Volt pro cm enthält.

Tabelle 7.

	Geschwindigkeit bei ca. 18° in μ /sec	
Teilchen von 35 μ Durchmesser	2,5	<i>Quincke</i> .
Kolloides Silber	2,0	<i>Svedberg</i> ⁴ .
„ „	2,2	<i>Burton</i> .
„ „ (Gleichstrom)	3,2—3,8	<i>Cotton und Mouton</i> ⁴
„ „ (Wechselstrom)	3,8	<i>Cotton und Mouton</i> .
„ Gold	Mittelwert ca. 4,0	<i>Galecki</i> ⁵ .
Buttersäureanion	3,1	<i>Ostwald, Bredig</i> .
Grenzwert der Beweglichkeit der hochmolekularen organischen Ionen		
H'	ca. 2,0	
OH'	32,9	
Cl'	18,0	
	6,8	

Die Elektrolyse der Zinnsäurehydrosole oder des *Cassius*-schen Purpurs verläuft geradeso wie diejenige von krystalloidem Methylorange, dem Natrium-

¹ *W. Pauli*: Hofmeisters Beiträge z. chem. Phys. u. Pathol. **7**, 531 bis 547 (1906).

² *A. Coehn*: Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 652 bis 654 (1909).

³ *J. Billitzer*: Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 638 bis 642 (1902); Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 307 bis 330 (1903).

⁴ Direkte Messung der Teilchenbewegung im Ultramikroskop.

⁵ *A. Galecki* fand im Institut des Verfassers durch zahlreiche Messungen die Grenzwerte der Beweglichkeit bei nicht dialysierten Lösungen zu 0,4 bis ca. 6 μ /sec; wurde die Lösung durch Dialyse von der geringen Menge vorhandener Elektrolyte befreit, so stieg ihre Überführungsgeschwindigkeit in einem speziellen Falle von 1,26 auf 5,7 μ /sec. Amikronen zeigten annähernd dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit wie Submikronen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 174 bis 206 (1912).

salz einer Farbstoffsäure. Unter dem Mikroskop beobachtet man in beiden Fällen die Ausscheidung der in Alkali löslichen Bestandteile der betreffenden Lösungen an der positiven Elektrode. Von einer Bewegung der Teilchen ist selbst im Ultramikroskop nichts zu bemerken, vorausgesetzt, daß die Zerteilungen fein genug sind (vgl. kolloide Zinnsäure, III. u. IV. Aufl., Kap. 69).

Überführungsversuche haben ergeben, daß bei der Elektrolyse von kolloider Zinnsäure und Kieselsäure diese Säuren an der Anode angereichert, also dahin überführt werden; dabei scheidet sich ein Teil der Zinnsäure an der positiven Elektrode aus, während die konzentrierte Kieselsäure in Schlieren zu Boden sinkt.

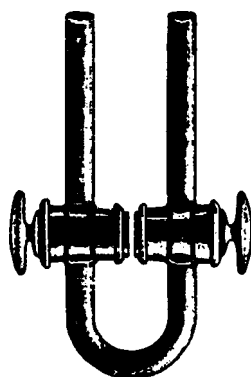
Diese Versuche erweisen die große Ähnlichkeit zwischen der gewöhnlichen Elektrolyse und der elektrischen Überführung von Kolloiden. In anderen Fällen zeigen sich allerdings beträchtliche Verschiedenheiten. So werden manche Eiweißsorten in der Nähe der Elektroden umgeladen und erhalten entgegengesetzten Wanderungssinn (ähnlich verhalten sich auch vielfach kolloide Metalle), oder es tritt nahe bei den Elektroden Koagulation ein (gelatinehaltige Goldlösungen zeigen zuweilen solches Verhalten). Diese Erscheinungen finden ihre Deutung, wenn man die Wirkung der an den Elektroden sich auscheidenden Reaktionsprodukte (Säuren, Alkalien, Chlor usw.) in Betracht zieht.

Schließlich ist zu erwähnen, daß Kolloide im allgemeinen Pergamentmembranen auch bei der Elektrolyse nicht zu durchdringen vermögen, sondern sich daselbst entladen und koagulieren¹. Analoge Erscheinungen beobachtet man zuweilen bei der gewöhnlichen Elektrolyse².

47. Apparate zur Bestimmung des Wanderungssinnes der Teilchen.

Der Wanderungssinn und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ultramikronen unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz kann entweder makroskopisch oder ultramikroskopisch bestimmt werden.

Zur makroskopischen Beobachtung eignet sich z. B. recht gut der von *Coehn*³ angegebene Apparat: Ein U-Rohr (Fig. 26) ist mit zwei durchlochten Hähnen versehen, deren Bohrung die gleiche lichte Weite hat wie das U-Rohr selbst. Man füllt den Apparat mit der zu untersuchenden Kolloidlösung, schließt die Hähne, entfernt den Überschuß der Lösung durch Ausgießen und Ausspülen und füllt die beiden Röhrenschenkel gleichhoch mit Ultrafiltrat der zu unter-



Coehns Überführungsapparat.

Fig. 26. Coehns Apparat.

¹ R. Zsigmondy: Liebigs Annalen **301**, 36 (1898).

² W. Ostwald: Zeitschr. f. physik. Chem. **6**, 71 bis 82 (1890). Vgl. auch G. Tammann: Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1891**, S. 112 bis 121.

³ A. Coehn: Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 653 (1909). Andere Apparate sind angegeben z. B. von Burton, Wo. Pauli u. a.

suchenden kolloiden Lösung. Hierauf werden die Elektroden eingeführt und die Hähne geöffnet. Man bemerkt bald nach Stromschluß bei negativen Kolloiden eine langsame Fortführung der Kolloidzone gegen die Anode, bei positiven eine Verschiebung der Flüssigkeitsgrenze in entgegengesetztem Sinne.

Zur quantitativen Messung der Wanderungsgeschwindigkeit eignet sich besser die von *Galecki*¹ vorgeschlagene Kombination der *Nernstschen* Einrichtung mit dem *Coehnschen* Apparate, wie sie Fig. 27 zeigt.

Nur bei fast elektrolytfreien Kolloiden kann Wasser zur Übersichtung verwendet werden. Bei messenden Versuchen muß darauf gesehen werden, daß die Kolloidlösung und die überstehende Schicht gleiche Leitfähigkeit haben und daß auch Ionen annähernd gleicher Wanderungsgeschwindigkeit zur Anwendung kommen.

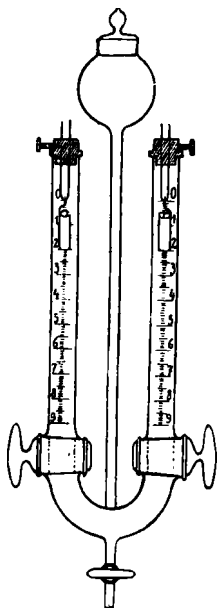


Fig. 27.

Man lasse die Kolloidlösung nicht zu hoch in der Röhre steigen und elektrolysiere nicht zu lange! Dann werden Störungen durch die an den Elektroden spurenweise auftretenden Produkte der Elektrolyse nicht eintreten. Arbeitet man mit sehr unreinen elektrolytreichen Kolloidlösungen, dann kann man leicht unangenehme Überraschungen erleben. Auch sonst ist die Methode empfindlich gegen Störungen und erfordert große Aufmerksamkeit und Geduld bei der Handhabung; sie läßt sich aber in vielen Fällen nicht umgehen.

Neuerdings hat *Martin Biltz* eine neue Methode zur Bestimmung der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit ausgearbeitet (*M. Biltz*: Inauguraldissertation Göttingen 1923, und *Wintgen und Biltz*: Zeitschr. f. phys. Chem. 107, 408 (1923)²).

Bei Kolloidlösungen mit sichtbaren Ultramikronen läßt sich die Fortführung der Einzelteilchen im Ultramikroskop direkt messend verfolgen.

Von *Cotton und Mouton*³ ist ein Apparat dieser Art beschrieben worden; daselbst sind auch die bei derartigen Beobachtungen anzuwendenden Vorichtsmaßregeln mitgeteilt.

Einen etwas anderen Apparat für das Spalt-Ultramikroskop hat *The Svedberg*⁴ konstruiert, und damit seine interessanten Studien über den Einfluß der Teilchenladung auf die Eigenbewegung der Ultramikronen ausgeführt.

¹ *A. Galecki*: l. c., siehe S. 140.

² Vgl. *Duclaux*: Journ. chim. phys. 7, 413 (1909); *O. Lösenbeck*: Koll. Beih. 16, 38 (1922); *W. Grundmann*: Koll. Beih. 18, 199 (1923).

³ *A. Cotton und H. Mouton*: Les ultramicroscopes etc. Paris 1906, S. 144. Vgl. auch *Ellis*: Zeitschr. f. phys. Chem. 78, 321 (1912).

⁴ *The Svedberg*: Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen. Upsala 1907, S. 149; ferner Koll.-Zeitschr. 24, 156 (1919), daselbst Kritik der Methode und Literaturangaben.

Eine recht beachtenswerte Methode zur ultramikroskopischen Messung der Geschwindigkeit ist von *H. R. Kruyt* und *A. E. van Arkel* angegeben worden¹.

48. Teilchenladung.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei hier schon erwähnt, daß wenn von der Ladung der ultramikroskopischen Teilchen die Rede ist, damit nicht gemeint ist, daß diese Ladung allein in der Kolloidlösung vorhanden ist, und daß das Kolloidsystem eine Potentialdifferenz gegen die Umgebung aufweise, wie etwa eine Gewitterwolke.

Die Kolloidlösungen erweisen sich vielmehr nach außen hin ebenso unelektrisch wie irgendeine Elektrolytlösung. Daraus ergibt sich, daß in der die Teilchen umgebenden Flüssigkeit eine die elektrische Ladung der Ultramikronen kompensierende gleich große Ladung von entgegengesetztem Vorzeichen enthalten sein muß. Die Notwendigkeit des Vorhandenseins einer solchen kompensierenden Ladung der Flüssigkeit wurde längst schon bei Suspensionen von den Physikern vorausgesetzt und bildet die Grundlage der *Helmholtz*schen Theorie der elektrischen Doppelschicht.

Neuere Untersuchungen an Kolloiden haben allgemein zur Überzeugung geführt, daß diese kompensierende Ladung zumeist nicht örtlich wie die eines Kondensators aufzufassen ist, sondern als beweglicher Ionenschwarm, der die Teilchen umgibt. Damit wird der Übergang zur Dissoziationstheorie der Elektrolyte vermittelt.

Je kleiner und zahlreicher die elektrisch geladenen Kolloidteilchen, um so ähnlicher wird die kolloide Lösung einer Elektrolytlösung, in die sie in Grenzfällen übergehen kann.

Es fragt sich nun, wie die elektrische Ladung, deren Vorhandsein ja zweifellos ist, zustande kommt; bei gewöhnlichen Elektrolyten wird bekanntlich angenommen, daß sie in wässriger Lösung positive und negative Ionen enthalten. Das gilt ebensowohl für die einfachen Elektrolyte wie für die komplexen Salze, deren Anionen oder Kationen ein beträchtliches Molekulargewicht besitzen können. Denkt man sich nun z. B. die Anionen eines Komplexes außerordentlich vergrößert, derart, daß das Molekulargewicht des Salzes einige Hundert oder Tausend beträgt, dann wird dieser Stoff, selbst wenn er in normaler Weise in Ionen zerfällt, in wässriger Lösung schon die Eigenschaften eines Kolloides besitzen.

Ladung durch
Dissoziation.

Auf diese Weise kann die elektrische Ladung von Kolloidteilchen in einzelnen Fällen zustande kommen, z. B. bei hochmolekularen Farbstoffen, und der Vorgang ist dann vollkommen analog der Ionenbildung bei der Auflösung von Elektrolyten. Aber schon hier macht sich die Tendenz zur Mizellbildung (s. Kap. 59) in hohem Maße bemerkbar und die Untersuchung² einiger wässriger Lösungen von hochmolekularen Farbstoffen der Disazogruppe hat zur Überzeugung geführt, daß die gelösten Farbstoffe nicht in einfache Moleküle und Ionen zerfallen, sondern in größere Aggregate von Molekülen und Ultra-

¹ Koll.-Zeitschr. 32, 91 bis 95 (1923).

² Zsigmondy: Zeitschr. f. physik. Chem. 111, 211—233 (1924).

mikronen, die stark dissoziiert sich wie polyvalente Komplexionen verhalten, aber nicht mit diesen verwechselt werden dürfen.

In anderen Fällen wird man zur Erklärung der Ausbildung der elektrischen Ladung die Aufnahme von Ionen, vielleicht auch von Elektronen, oder die Abgabe von Ionen an die umgebende Flüssigkeit annehmen, z. B. bei kolloiden Metallen.

Die Teilchenladung bei der Peptisation von Gelen soll bei der Theorie der Peptisation näher besprochen werden. Sie kann ganz allgemein durch Ionenaufnahme erklärt werden.

49. *Hardys* Lehre vom isoelektrischen Punkt.

In den folgenden Kapiteln wird hauptsächlich das Verhalten von solchen irresolublen (hydrophoben) Kolloiden behandelt, deren gemeinsames Merkmal darin besteht, daß die Beständigkeit der Hydrosole an das Vorhandensein einer durch Überführung nachweisbaren elektrischen Ladung geknüpft ist¹. *Hardy*² bezeichnet solche Systeme als irreversible und schuf die wichtigsten Grundlagen zu ihrer Beurteilung, indem er den Zusammenhang zwischen Ladungssinn und Fällbarkeit zusammenfassend zum Ausdruck brachte. Er zeigte, daß für die Fällung der negativen Teilchen die Kationen, für die der positiven Teilchen die Anionen des fällenden Elektrolyten maßgebend sind und betonte den Einfluß der Wertigkeit. — Viele der in den folgenden Kapiteln zu besprechenden Arbeiten entstanden unter dem Einfluß der *Hardyschen* Lehre.

Hardys Grund-
lagen.

Hardy weist als erster darauf hin, daß es hauptsächlich die elektrische Ladung der Kolloidteilchen irreversibler Hydrosole ist, welche ihnen ihre Beständigkeit verleiht; nimmt man den Teilchen ihre Ladung durch geeignete Elektrolytzusätze, so wird der isoelektrische Punkt erreicht, in welchem sie keine Ladung mehr besitzen und koagulieren. Mit Annäherung an den isoelektrischen Punkt nimmt die Beständigkeit der kolloiden Lösung ab. An der Koagulation beteiligen sich diejenigen Ionen, welche das dem Kolloidteilchen entgegengesetzte Vorzeichen der Ladung tragen.

Diese Tatsachen haben ein ganz neues Licht auf viele bis dahin ungeklärte Verhältnisse geworfen, und es war naheliegend, die Ursache der Teilchenladung darin zu sehen, daß den Ionen ein spezifischer Teilungskoeffizient zwischen Teilchen und Medium zukommt³, oder daß die Teilchen gleich Elektroden Ionen an die Umgebung abgeben⁴, oder daß diese ungleich stark adsorbiert werden⁵. Daß die elektrolytempfindlichen Kolloide im isoelektrischen Punkt bzw. in seiner Nähe instabil werden und koagulieren, ist seither vielfach bestätigt worden.

¹ Andere Hydrosole, meist resoluble wie viele Eiweiß- und Kohlenhydratlösungen, enthalten gleichfalls elektrisch geladene Teilchen; ihre Ladung ist aber für die Beständigkeit der kolloiden Lösungen nicht wesentlich.

² *Hardy*: Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 385 (1900).

³ *G. Bredig*: Anorganische Fermente. Stuttgart 1901, S. 16.

⁴ *I. Billitzer*: Ztschr. f. Elektrochem. **8**, 638 bis 642 (1902).

⁵ Vgl. *R. Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide. S. 165 bis 169.

Nach neueren Untersuchungen bedarf die *Hardysche* Lehre einer nicht unwichtigen Ergänzung. Das Vereinigungsbestreben der Ultramikronen und Mikronen vieler disperser Systeme ist so stark, daß sie schon koagulieren, bevor der isoelektrische Punkt erreicht ist. *Galecki*¹ hat das an kolloidem Golde, *Ellis*² und *Powis*³ an Ölemulsionen beobachtet. *Powis* hat auf Grund seiner Untersuchungen viele Erscheinungen in einheitlicher Weise gedeutet, deren Erklärung sonst gewissen Schwierigkeiten begegnete. Aus seinen Versuchen erkennt man, daß allerdings das Maximum des Koagulationsbestrebens in der Regel im isoelektrischen Punkt liegt, daß aber die Öltröpfchen schon koagulieren, wenn ihre Ladungen noch einen gewissen Betrag haben. Die Beständigkeitsgrenze der Ölemulsionen liegt nach *Powis* bei $+ \text{ oder } - 0,03 \text{ Volt}$ ⁴. Emulsionen, die ein stärkeres, positives oder negatives Potential als das kritische haben, sind beständig, solche, die ein kleineres Potential haben, aber unbeständig und koagulieren leicht, trotz ihrer Teilchenladung.

Daß verschiedenartige Teilchen, die gleiche Ladung haben, sich energisch vereinigen können, wußte man schon lange aus der Schutzwirkung. Auch die breite Fällungszone entgegengesetzt geladener Kolloide ließ Ähnliches vermuten. *Ellis*' und *Powis*' Untersuchungen erklären diese und manche andere Erscheinungen ungezwungen.

Man kann das Verhalten der Ölemulsionen und vieler irresolubler Kolloide auf zwei antagonistische Kräftewirkungen zurückführen: anziehende Kräfte, welche die Teilchenvereinigung herbeiführen, und abstoßende elektrische Kräfte, die eine Trennung der Teilchen erstreben. Fällt das Potential unter den kritischen Wert, so überwiegt die Anziehung, und die Mikronen und Ultramikronen vereinigen sich zu flockenartigen Gebilden (Sekundärteilchen). Es ist bemerkenswert, daß dabei selbst bei Ölemulsion kein Zusammenfließen der Tröpfchen stattfindet, sondern die Bildung flockenartiger Aggregate, daß die Oberflächenspannung an der Grenzfläche der Phasen also nicht die große Rolle spielt, welche ihr öfters zugeschrieben wird (*Powis*⁵).

50. Entladung der Teilchen.

Die allmähliche Entladung der Teilchen durch Elektrolytzusatz kann entweder makroskopisch verfolgt werden (*Burton*⁶), z. B. im *Nernst-Coehnschen* Apparat, oder ultramikroskopisch (*The Svedberg*).

¹ *A. Galecki*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 174 bis 206 (1912).

² *R. Ellis*: Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 145 bis 150 (1914).

³ *F. Powis*: *ibid.* S. 91 bis 110 und 186 bis 212 (1914).

⁴ Sie kann natürlich auch an anderen Stellen liegen (vgl. *H. Limburg*; Dissert. Delft 1924). Über Bestimmung des Teilchenpotentials siehe Kap. 51a.

⁵ Verf. ist schon früher bezüglich kolloider Lösungen zu derselben Schlußfolgerung gekommen. Vgl. dieses Lehrb., 1. Aufl., S. 107.

⁶ *E. F. Burton*: Philos. Magazine (6) **11**, 425 bis 447 (1906); **12**, 472 bis 478 (1906); **17**, 583 bis 597 (1909).

In letzterem Falle läßt sich auch prüfen, ob die Ladung der Teilchen einen Einfluß auf ihre Molekularbewegung ausübt. *Svedberg*¹ hat den Beweis erbracht, daß die Eigenbewegung der Teilchen von dem Vorhandensein ihrer elektrischen Ladung unabhängig ist. Er verwendete dafür kolloides Silber und Ammoniumsulfat, von dem einige Hunderttausendstel Prozent genügen, um die elektrische Potentialdifferenz der Ultramikronen gegen das Medium vollständig aufzuheben.

Es zeigte sich nun, daß die *Brownsche* Bewegung der Einzelteilchen von dem Ladungssinne der Teilchen selbst vollkommen unabhängig war; die Teilchen bewegten sich in gleicher Weise, gleichgültig, ob sie positiv oder negativ geladen oder ob sie elektrisch neutral waren. Dadurch ist nachgewiesen, daß die Eigenbewegung der Teilchen kolloider Lösungen nicht von elektrischen Kräften verursacht wird.

Der isoelektrische Punkt.

Der isoelektrische Punkt, d. h. derjenige, bei welchem die Teilchen entladen sind, läßt sich daran erkennen, daß letztere im elektrischen Potentialgefälle sich nicht mehr zur Anode oder Kathode bewegen; vorher schon vereinigen sie sich zu Sekundärteilchen². Durch ultramikroskopische Beobachtungen des elektrischen Wanderungssinnes der Submikronen konnte festgestellt werden, daß das Silberhydrosol bei einem Gehalt von $60 \cdot 10^{-8}$ g Aluminiumion auf 1 g Kolloidlösung vollständig entladen wird, und daß durch einen größeren Zusatz eine Wanderung im entgegengesetzten Sinne hervorgerufen wird.

Die allmähliche Entladung der Submikronen durch Aluminiumsulfat kann aus folgender Tab. 8 entnommen werden.

Tabelle 8.

gr Al ... auf 100 ccm	Mittelwerte der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit der Silber- teilchen in μ/sec auf 1 Volt/cm } = Beweglichkeit
0	2,0
Spuren	1,38
$17 \cdot 10^{-6}$	1,29
$35 \cdot 10^{-6}$	1,03
$52 \cdot 10^{-6}$	0,26
$69 \cdot 10^{-6}$	— 0,42
$87 \cdot 10^{-6}$	— 0,61
$173 \cdot 10^{-6}$	— 1,56

Später hat *A. Galecki*³ die Befunde *Burtons* und *The Svedbergs* bestätigt und erweitert.

Über die chemische Deutung des isoelektrischen Punktes bei Eiweiß s. III. Aufl., S. 348.

51. Größe der Teilchenladung.

Um die Erscheinungen der Elektrolytkoagulation zu erklären, nahm *Billitzer*⁴ an, daß die elektrische Ladung eines Kolloidteilchens klein sei

¹ *Svedberg*: I. c., siehe S. 127 u. 128.

² Bezüglich des isoelektrischen Punktes bei Eiweiß siehe Kap. 119 der III. Aufl.

³ *A. Galecki*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 174 bis 206 (1912).

⁴ *J. Billitzer*: Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 129 bis 166 (1905).

gegen die eines einzelnen Ions. Ein Ion sollte die Entladung zahlreicher Ultramikronen bewirken und dabei ihre Vereinigung herbeiführen. Diese Hypothese entspricht aber nicht den Tatsachen. Die ultramikroskopische Untersuchung der elektrischen Überführung beweist, daß sämtliche Submikronen eines bestimmten Hydrosols annähernd gleiche Beweglichkeit besitzen¹ und daß dieselbe bei jedem Teilchen durch langsam gesteigerte Elektrolytzusätze nur allmählich herabgesetzt werden kann; dies deutet darauf hin, daß die Elektrizitätsmenge eines einzelnen Kolloidteilchens groß sein muß gegen die eines einwertigen Ions²; wäre dieselbe klein, so müßte bei Elektrolytzusatz eine plötzliche Umkehr des Wanderungssinnes eintreten und nicht eine allmähliche Abnahme der Geschwindigkeit eines Teilchens.

Bei der Elektrolytkoagulation tritt Entladung unter Aufnahme von Ionen entgegengesetzten Vorzeichens ein. Diese Ionen werden in den Niederschlag „mitgerissen“ und lassen sich durch Auswaschen in der Regel nicht entfernen. Wohl aber können sie durch äquivalente Mengen anderer gleichwertiger Ionen substituiert werden.

Fälle dieser Art sind unter anderen von *Picton* und *Linder*, *Spring*, *Whitney* und *Ober* beobachtet worden.

Picton und *Linder*³ haben gefunden, daß kolloides Arsensulfid bei der Fällung durch eine Lösung von Chlorcalcium Calciumionen aufnimmt, während Wasserstoffionen in Freiheit gesetzt werden; das aufgenommene Calcium läßt sich durch äquivalente Mengen Barium usw. ersetzen⁴.

Entladung
unter Ionen-
aufnahme.

Ähnliches hat *Spring*⁵ beobachtet (bei Mastix und Kupfersulfat). *Whitney* und *Ober*⁶ haben dann die ersterwähnte Reaktion zwischen Erdalkalimetallsalzen und Arsensulfid näher untersucht und dabei die Tatsache festgestellt, daß eine abgemessene Menge Arsensulfidhydrosol äquivalente Mengen der Metalloxyde aus verschiedenen Salzen bei der Fällung aufnimmt.

Tabelle 9.

Die von 100 ccm des Kolloids adsorbierten Gramme:		
	beobachtet	berechnet
Ca	{ 0,0019 } { 0,0020 }	0,0022
Sr	{ 0,0036 } { 0,0041 }	0,0049
Ba	0,0076	0,0076
K	0,0036	0,0043

¹ Die größten Abweichungen der Einzelwerte der Teilchengeschwindigkeit vom Mittelwert betragen nach *Galecki* (der seiner Berechnung *Svedbergsche* wie eigene Beobachtungen zugrunde legte) ca. $\pm 20\%$.

² Dies geht schon aus der Beweglichkeit der Teilchen hervor, die trotz ihrer beträchtlichen Größe sich ebenso schnell fortbewegen wie Ionen und daher stärker geladen sein müssen als diese.

³ *H. Picton* und *S. E. Linder*: Journ. Chem. Soc. **67**, 63 bis 74 (1895).

⁴ Die Erklärung dieser Erscheinungen soll weiter unten gegeben werden (Kap. 61).

⁵ *W. Spring*: Arch. des Sc. Phys. et Natur (4) **10**, 305 bis 321 (1900).

⁶ *W. R. Whitney* und *J. E. Ober*: Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 630 bis 634 (1902).

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß annähernd äquivalente Mengen der Metalle in das Hydrogel übergehen; daß sie sich gegenseitig substituieren können, ist schon von *Picton* und *Linder* festgestellt worden.

Die Erklärung der Äquivalenz findet man im Kapitel: Peptisation.

Neuere Untersuchungen haben vielfach die Aufnahme der fällenden Ionen in den Niederschlag bestätigt, auch bei kolloiden Oxyden; ferner wurde gezeigt, daß auch bei diesen die elektrische Ladung der Einzelteilchen eine sehr große ist, bei Eisenoxyd z. B. in einem bestimmten Falle gleich der sechs- bis zehntausendfachen Ladung eines einwertigen Ions¹.

Selbst bei Seifenlösungen und kolloiden Farbstoffen ist die Ladung der Kolloidteilchen viel größer als die der gewöhnlichen Ionen.

51 a. Ladung und elektrisches Potential der Teilchen.

Man könnte zunächst daran denken, unter Zugrundelegung der *Stokes*schen Formel die Ladung der Teilchen aus ihrer Beweglichkeit im elektrischen Potentialgefälle zu berechnen². Ist x das elektrische Potentialgefälle, e die Ladung der Teilchen (beides in elektrostatischen Einheiten gemessen), r ihr Radius, η der Koeffizient der inneren Reibung der Flüssigkeit und v die Geschwindigkeit des Teilchens, dann wirkt auf dieses einerseits die elektrische Kraft $e x$ und andererseits die von der Flüssigkeit übertragene Reibungskraft, welche sich nach *Stokes* für kugelförmige Teilchen zu $-6 \pi \eta r v$ berechnet. Wären dies die einzigen auf das Teilchen wirkenden Kräfte, so würde sich aus der Bedingung, daß die Summe aller auf das Teilchen wirkenden Kräfte verschwinden muß, die Ladung des Teilchens zu

$$e = 6 \pi \eta r \frac{v}{x}$$

aus der „Beweglichkeit“ v/x und dem Radius r berechnen lassen. Die Voraussetzung, daß allein diese beiden Kräfte auf das Teilchen wirken, wird jedoch praktisch bei wässrigen Lösungen nie erfüllt sein. In Wirklichkeit werden nämlich im Wasser, in welchem die Teilchen enthalten sind, stets Ionen vorhanden sein. Infolge der zwischen diesen und dem geladenen Teilchen wirkenden elektrischen Kräfte werden sich diese Ionen in der Nähe der Teilchenoberfläche so anordnen, daß dort die Zahl der Ionen, welche die entgegengesetzte Ladung wie das Teilchen tragen, überwiegt (s. Kap. 59). Es wird sich also in der das Teilchen umgebenden Flüssigkeit die äußere Belegung einer diffusen Doppelschicht befinden (*Gouy* und *Chapman*³). Die Ionen, welche diese Belegung bilden, werden unter dem Einfluß des äußeren Potentialgefälles sich in der entgegengesetzten Richtung wie das Teilchen bewegen und

¹ *Wintgen* und *Blitz*: Zeitschr. f. physik. Chem. **107**, 422 (1923).

² In der ersten Auflage dieses Buches wurde in der Tat dieser Versuch gemacht. Wegen der Einwände jedoch, die erhoben wurden, und die hier kurz besprochen werden sollen, wurde dieser Versuch in den späteren Auflagen fallen gelassen. Es erscheint dem Verfasser nun aber doch nützlich, auf diese Frage ein wenig einzugehen und eine Darstellung der Verhältnisse, wie sie der modernen theoretischen Physik entsprechen, zu geben.

³ *Gouy*: Journ. de Phys. (4). **9**, 457 (1910); *D. L. Chapman*: Phil. Mag. **25**, 475 (1913).

dabei die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade mitschleppen. Infolge der Anwesenheit dieser Ionen wird sich also das Teilchen in einem Gegenstrom befinden und eine bremsende Kraft erfahren, welche größer ist, als man sie nach *Stokes* berechnet; und das bedeutet, daß man aus der *Stokesschen* Formel eine zu kleine Teilchenladung errechnet. Diese zusätzliche „elektrophoretische Kraft“ kann nach den Prinzipien berechnet werden, welche zuerst von *Helmholtz* und später von *v. Smoluchowski* angewandt worden sind. Sie ergibt sich für kugelförmige Teilchen zu

$$-ex + \varphi r D x$$

wo φ die elektrische Potentialdifferenz zwischen der Teilchenoberfläche und dem Inneren der Flüssigkeit, und D die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit bedeutet. Die Bedingung, daß die Summe aller auf das Teilchen wirkenden Kräfte verschwinden muß, lautet dann

$$ex - 6\pi\eta rv - ex + \varphi r D x = 0$$

und daraus folgt¹

$$\varphi = \frac{6\pi\eta v}{D} \frac{1}{x}$$

Aus der Beweglichkeit $u = v/x$ (Geschwindigkeit für die Einheit des Potentialgefälles) kann also nicht direkt auf die Teilchenladung, sondern nur auf die zwischen der Teilchenoberfläche und dem Inneren der Flüssigkeit bestehende elektrische Potentialdifferenz geschlossen werden. Es ist ferner bemerkenswert, daß der Zusammenhang zwischen Potentialdifferenz und Beweglichkeit die Größe des Teilchens nicht enthält.

Wären in der Umgebung des Teilchens keine Ionen vorhanden, dann wäre für kugelförmige Teilchen

$$\varphi = \frac{e}{Dr}$$

und es würde der einfache, lediglich unter Berücksichtigung der *Stokesschen* Kraft sich ergebende Zusammenhang zwischen Teilchenladung und Beweglichkeit gelten. Die Anwesenheit der entgegengesetzten Ladungen der in der Flüssigkeit liegenden Belegung der Doppelschicht bedingt eine Herabsetzung des Potentials gegenüber dem Ausdruck e/Dr , und diese Herabsetzung wird (bei unveränderter Teilchenladung) um so größer, je höher die Ionenkonzentration in der Flüssigkeit ist, denn um so mehr zieht sich die diffuse äußere Belegung der Doppelschicht in die Nähe der Teilchenoberfläche zusammen (*Gouy, Debye*²).

¹ Wie *P. Debye* und *E. Hückel* gezeigt haben [Phys. Zeitschr. 25, 49, 204 (1924)], ist der Zahlenfaktor in diesem Resultat im Gegensatz zu der bisher stets vertretenen Meinung von der Form des Teilchens abhängig und beträgt für kugelförmige Teilchen 6π , nicht 4π , wie sonst angenommen wurde. Dementsprechend sind alle in der Literatur vorhandenen Werte für Teilchenpotentiale (kugelförmige Teilchen vorausgesetzt) mit dem Faktor $\frac{3}{2}$ zu multiplizieren.

² *P. Debye* und *E. Hückel*: Phys. Zeitschr. 24, 190 (1923).

Die Teilchenladung ist also auf alle Fälle größer als aus der *Stokesschen* Formel sich berechnen läßt, und ein vermehrter Elektrolytgehalt der Flüssigkeit kann nicht nur durch direkte Entladung, die wohl meist eintreten dürfte¹, sondern auch ohne Verminderung der Teilchenladung bewegungshemmend wirken. Wahrscheinlich ist die bei höheren Elektrolytkonzentrationen, z. B. nach erfolgter Umladung, eintretende zweite Verminderung des Potentials (Endfällung) auf eine derartige Kontraktion der Doppelschicht zurückzuführen.

Mißt man die Potentialdifferenz in Volt und die Beweglichkeit $u = v/x$ in cm/sec. pro Volt/cm, dann gilt

$$\varphi = \frac{6\pi\eta}{D} \cdot u (300)^2 \text{ Volt.}$$

Die Beweglichkeiten u sind in der Regel von der Größenordnung

$$2 \mu/\text{sec} \cdot \text{cm/Volt} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec} \cdot \text{cm/Volt.}$$

Ferner ist für Wasser gewöhnlicher Temperatur $\eta = 0,0105$, $D = 80$; also wird φ von der Größenordnung

$$\varphi = \frac{6\pi \cdot 0,0105}{80} \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot (300)^2 = 0,044 \text{ Volt.}$$

52. Elektrolytkoagulation.

Einiges über die Elektrolytkoagulation ist schon weiter oben mitgeteilt worden: allmählich gesteigerter Elektrolytzusatz bewirkt allmähliche Herabsetzung der Teilchenpotentiale, und diese treten, wenn sie genügend entladen sind, zu größeren Komplexen zusammen. Es ist also, um die Koagulation herbeizuführen, ein Grenzwert der Elektrolytkonzentration zu überschreiten, der Schwellenwert *Bodländers*².

Schwellenwert.

Dieser läßt sich nicht ganz genau bestimmen, weil verschiedene Einflüsse, wie Geschwindigkeit des Elektrolytzusatzes, größere oder geringere Heftigkeit der Durchmischung, den Vorgang der Teilchenvereinigung etwas komplizieren. So fand *Freundlich*³, daß ein gegebenes Volumen Elektrolytlösung, das bei schnellem Zusatz zur vollständigen Fällung eines bestimmten Volumens As_2S_3 ausreicht, eine unvollständige Fällung ergibt, wenn man es langsam der Sulfidlösung zusetzt⁴. Einen guten Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse

¹ Daß teilweise oder vollständige Entladung bei Elektrolytzusatz in der Regel eintritt, dafür sprechen die folgenden Tatsachen: das entladende Ion wird meist in den Niederschlag mitgenommen. Mehrwertige Ionen können umladend wirken. Die Fällung durch Ionen, die mit den aufladenden schwerlösliche Salze bilden, läßt sich unter den rein physikalischen Gesichtspunkten nicht erklären (Kap. 61).

² *Ch. Bodländer*: Neues Jahrb. f. Min., Geol. usw. 2, 147 bis 168 (1893); Göttinger Nachr. 1893, 267 bis 276.

³ *H. Freundlich*: Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 129 bis 260 (1903).

⁴ Neuerdings ist es *H. R. Kruyt* gelungen, recht scharfe Schwellenwerte der Elektrolytkoagulation zu finden, wobei er u.a. zu dem Resultate kam, daß Phenol und Alkohole den Schwellenwert für ein- und dreiwertige organische Kationen erniedrigen, für zwei- und vierwertige erhöhen.

erhält man, wenn man die Zeiten mißt, welche dazu erforderlich sind, einen bestimmten Koagulationsgrad (bei kolloidem Gold z. B. kenntlich durch Farbänderung von Rot in eine bestimmte Nuance von Violettrot) zu erreichen¹.

Man fügt z. B. 50 ccm einer Goldlösung von 0,0005 Proz. Goldgehalt (Lösung A) möglichst plötzlich 50 ccm einer Elektrolytlösung (Lösung B) hinzu, wartet, bis die Farbennuance Violettrot eingetreten ist, und notiert die zugehörige Zeit $t_{(VR)}$. Je nach der Elektrolytkonzentration dieser Lösung B erhält man verschiedene Werte für die Koagulationszeiten $t_{(VR)}$. Auf diese Weise wurde vom Verfasser z. B. die nebenstehende Kurve für Koagulation mit Strontiumchlorid erhalten².

Ganz ähnlich verlaufende Kurven wurden auch mit anderen Goldlösungen sowie mit verschiedenen Elektrolyten erhalten, so daß man aus dieser Kurve die wesentlichsten Gesetzmäßigkeiten, welche bei der Koagulation des kolloiden Goldes in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration auftreten, ganz gut erkennen kann.

Die Kurve würde bei Verlängerung nach rechts nach schwacher Senkung praktisch parallel zur Abszissenachse verlaufen, d. h. kleine Elektrolytzusätze üben keinen merklichen Einfluß auf die Goldlösung aus. Allmähliche Erhöhung der Elektrolytkonzentration führt in das Gebiet der langsamen Koagulation durch eine bezüglich der Elektrolytkonzentration ziemlich eng begrenzte Zone, in der kleine Änderungen der Konzentration sehr große Änderungen der Koagulationszeit bewirken. In diesem Gebiet (Schwellenzone) liegt der Schwellenwert an verschiedenen Stellen je nach der Beobachtungsdauer.

Der Schwellenwert wird also selbst bei der rationalen Methode der Koagulation (unter sehr rascher

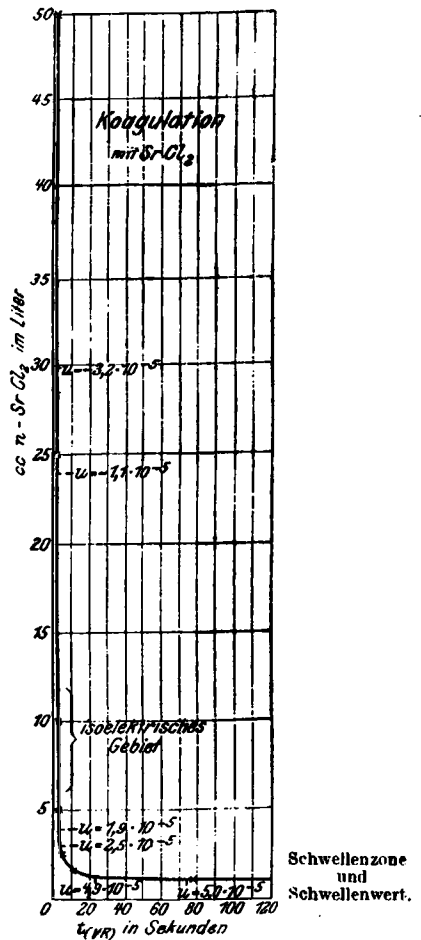


Fig. 28. Abhängigkeit der Koagulationszeit von der Elektrolytkonzentration.

¹ Zsigmondy: Gött. Nachr. 1917 u. Ztschr. f. physikal. Chem. 92, 600, 1918. Dasselbst auch die Beschreibung des Verfahrens. — E. Hatschek konstruierte einen colorimetrischen Apparat zur annähernden Bestimmung des Gehalts an unkoagulierte rotem Golde. Die korrektesten Methoden sind jedoch die der ultramikroskopischen Teilchenzählung.

² In diese Kurve sind auch die Werte für die absoluten Wanderungsgeschwindigkeiten u eingetragen, die Galecki vor einigen Jahren gelegentlich einer Untersuchung des Einflusses der Elektrolytkonzentrationen auf die Überführung erhalten hat. Die u -Werte sind den Potentialdifferenzen zwischen Teilchen und Medium proportional, so daß man daraus die Abnahme der Potentialdifferenz mit zunehmendem Elektrolytgehalt und die Beziehung zum Koagulationsverlauf erkennen kann. Es sei bemerkt, daß die kolloide Goldlösung den ursprünglichen u -Wert $13,5 \cdot 10^{-5}$ hatte.

Durchmischung) erst dann genauer definiert, wenn man die Beobachtungen auf einen bestimmten Koagulationsgrad und eine bestimmte Koagulationsdauer (z. B. $t_{(VR)}$) bezieht¹.

Eine große Bedeutung besitzt der vertikale Ast der Kurve. Er gibt jene Elektrolytkonzentrationen an, bei welchen die Koagulation am schnellsten verläuft. Man erkennt aus der Kurve, daß die kleinste Koagulationszeit bei den verschiedensten Elektrolytkonzentrationen erreicht werden kann. Diese Gesetzmäßigkeit wurde mehrfach bestätigt. Aus diesbezüglichen Untersuchungen des Verfassers² ergab sich folgendes:

1. Jede reine kolloide Goldlösung, die in bestimmter Konzentration (Teilchenzahl) zur Verwendung kommt, besitzt ein Gebiet kleinster Koagulationszeit, das schon bei mäßiger Elektrolytkonzentration erreicht wird und sich über weite Bereiche derselben erstreckt.

2. Das Gebiet kleinster Koagulationszeit ist unabhängig von der Art des koagulierenden Elektrolyten.

Die Kurve, Fig. 28, kann auch zur Erläuterung des *Hardyschen* Satzes dienen, nach welchem mit Annäherung an den isoelektrischen Punkt die Stabilität eines Sols abnimmt, während sie andererseits erkennen läßt, daß, wie *Powis* betont, das Gebiet der schnellen Koagulation schon erreicht wird, ehe die Teilchen völlig entladen sind.

Ergänzend sei erwähnt, daß die Punkte der Kurve, die den Umschlag nach Violettrot darstellen, einer Abnahme der Primärteilchenzahl auf weniger als ein Drittel des Anfangswertes entsprechen.

53. Koagulationsgeschwindigkeit.

Die Betrachtung des Diagramms, Fig. 28, lehrt also, daß wir zwei durch Übergänge miteinander verbundene Gebiete der Koagulation unterscheiden können: das Gebiet der langsamen Koagulation, welches der Schwellenzone und dem benachbarten Bereiche entspricht, und das im vertikalen Aste der Kurve gelegene Gebiet der schnellen Koagulation.

Letzteres verdient besondere Beachtung, da hier die Koagulation unabhängig von der Konzentration und Natur der Elektrolyte verläuft, also Einflüsse, welche von der Zusammensetzung der fällenden Salze u. a. m. abhängig sind und bei der langsamen Koagulation stark hervortreten, hier wegfallen. Bei der schnellen Koagulation wird der Verlauf der Aggregation nur mehr durch physikalische Einflüsse bestimmt, ihr Gesetz ist überraschend einfach. Man darf annehmen, daß bei ausreichender Elektrolytkonzentration eine genügende Entladung gleich nach Durchmischung der Flüssigkeit erreicht wird, und daß die Teilchendiffusion dann das Tempo der Koagulation bestimmt.

¹ Für die meisten praktischen Zwecke, wo es sich mehr um Ermittlung der Größenordnung der Schwellenwerte handelt (z. B. bei Prüfung der Wertigkeitsregel), kommen die kleinen Schwankungen des Schwellenwertes der Elektrolytkonzentration innerhalb der Zone nicht mehr in Betracht.

² Göttinger Nachr. 1917, Heft 1.

Messung des Koagulationsverlaufs. Es gibt verschiedene Methoden, den Fortschritt des Koagulationsverlaufs zu erkennen: Änderung der Farbe, des Trübungsgrades, der Viskosität, ferner Flockenbildung und vollendete Sedimentation. Zur Messung der Koagulationsgeschwindigkeit ist aber als rationellste Methode die ultramikroskopische Bestimmung der Abnahme der Teilchenzahlen mit der Zeit anzusehen.

Ultra-
mikroskopische
Methode.

Um reproduzierbare Werte zu erhalten, ist allerdings mit großer Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit zu arbeiten. Zwei Methoden sind bisher angewandt worden, bei beiden ist es erforderlich, die pro Volumeinheit der ursprünglichen Lösung vorhandene Teilchenzahl festzustellen, nach Ablauf der Zeit t die Koagulation zu unterbrechen und hierauf die Zahl der noch vorhandenen Teilchen zu bestimmen. Man kann dann die noch in freiem Zustande existierenden ursprünglichen Teilchen (Primärteilchen) oder die Gesamtzahl der Submikronen ermitteln¹.

54. Theorie der Koagulation.

Was die Problemstellung anlangt, so treten uns zunächst zwei Fragen entgegen. Die erste könnte etwa so formuliert werden:

Warum treten die Teilchen der elektrolytempfindlichen Hydrosol zusammen, wenn sie bis zum isoelektrischen Punkt (oder unter das kritische Potential) entladen werden?

Die zweite Frage: Welche Prozesse spielen sich bei der Entladung der Teilchen ab, wie erklärt sich die Wertigkeitsregel? ist viel verwickelter und kann nur von Fall zu Fall präzise beantwortet werden, wenn wir über die Natur der Teilchenladung genauer unterrichtet sind.

Hieran schließen sich noch einige Fragen über das Wesen, die Lage und Dicke der elektrischen Doppelschicht, schließlich über den Gültigkeitsbereich der Wertigkeitsregel, ihre Ausnahmen u. a. m.

Speziell Probleme dieser Art sind gewöhnlich in den Vordergrund des Interesses gestellt, und dabei ist das erste Fundamentalproblem nicht immer genügend beachtet worden.

Bezüglich der ersten Frage wurden verschiedene Ansichten geäußert², ohne daß sie einer endgültigen Lösung zugeführt worden wäre. Erst die mathematische Theorie von *v. Smoluchowski*³ gibt die Grundlage einer exakten Behandlung des Gegenstandes und ist einer experimentellen Prüfung zugänglich. Sie behandelt zunächst den Fall der schnellen Koagulation. Der rasche und irreversible Verlauf derselben wie auch Gründe, die schon weiter oben angeführt sind, lassen von vornherein wahrscheinlich erscheinen, daß zwischen

¹ Über die dabei einzuhaltenden Vorsichtsmaßnahmen und die Einzelheiten der Methode siehe *Zsigmondy*, ferner *Westgren* und *Reitstötter*: beides Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 600 und 750 bis 762 (1918).

² Vgl. z. B. *Bredig*: Anorganische Fermente, S. 15. Leipzig 1901, auch *Freundlich*s Bemerkungen in der Zeitschr. f. physik. Chem. **80**, 141, 142 (1903); ferner *Ellis*: *ibid.* **80**, 597 (1912).

³ *v. Smoluchowski*: Physik. Zeitschr. **17**, 587 bis 599 (1916) und Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 129 bis 168 (1917).

v. Smoluchowski's
Theorie.

den unelektrischen Teilchen Anziehungskräfte (Kohäsionskräfte oder „Capillarkräfte“) bestehen, die der Teilchenvereinigung zugrunde liegen. In v. Smoluchowski's Theorie wird auf das Kraftgesetz selbst nicht eingegangen, sondern es sind die Kräfte durch eine Wirkungssphäre vom Radius R ersetzt, derart, daß die Brownsche Bewegung der Teilchen ungehindert vor sich geht, solange die Entfernung der Teilchenmittelpunkte größer ist als R , daß jedoch zwei Teilchen sofort aneinander haftenbleiben müssen, sobald ihre Mittelpunktsentfernung auf R herabsinkt. Im Falle der schnellen Koagulation wird der Koagulationsverlauf nur durch den Radius R , die Diffusionskonstante D der Brownschen Bewegung und die Teilchenkonzentration pro Volumeinheit n_0 bestimmt, durch Größen, deren Dimensionen gegeben sind durch das Schema¹

$$D \sim \frac{l^2}{t}; \quad n_0 \sim \frac{1}{l^3}; \quad R \sim l.$$

Unter Berücksichtigung, daß nicht nur die einfachen Primärteilchen, sondern auch die doppelten und dreifachen sich an der Koagulation beteiligen, und unter Einführung gewisser vereinfachender Annahmen bezüglich der Sekundärteilchen, kommt v. Smoluchowski zu einer überraschend weitgehenden Beschreibung des Koagulationsverlaufes, die nicht nur die Berechnung der Änderung der Primärteilchenzahlen, sondern auch die der doppelten und dreifachen usw. ermöglicht.

Nach ihm ist die Gesamtzahl der in einem Volum v zur Zeit t nach Koagulationsbeginn noch existierenden Teilchen

$$\text{Koagulations-zeit.} \quad (1) \quad \Sigma \nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots = \frac{\nu_0}{1 + \beta t},$$

worin ν_0 die ursprünglich im Volumen v enthaltene Zahl der Primärteilchen angibt, $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$ die Zahlen der zur Zeit t vorhandenen einfachen, doppelten, dreifachen bedeuten und $\beta = 4 \pi \nu_0 D R$ ist². Die Anzahl der einfachen Primärteilchen ist zur Zeit t

$$(2) \quad \nu_1 = \frac{\nu_0}{(1 + \beta t)^2}.$$

Als Koagulationszeit T bezeichnet v. Smoluchowski die Zeit, welche vom Beginn der Koagulation $t = 0$ an erforderlich ist, um die Gesamtzahl aller Teilchen auf die Hälfte, die Anzahl der Primärteilchen aber auf $1/4$ der ursprünglichen herabzusetzen.

$$(3) \quad T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4 \pi D R \nu_0}.$$

Die graphische Darstellung Fig. 29 gibt ein übersichtliches Bild des Koagulationsverlaufs.

¹ l = Lineardimensionen.

² Hierin bedeuten: ν_0 die Anzahl der ursprünglichen Primärteilchen pro ccm, D den Diffusionskoeffizienten der Teilchen, R den Radius der Anziehungssphäre.

Man erkennt, daß die Kurven für ν_1 und $\Sigma \nu$ anfangs rasch, später langsam abfallen, während die Kurven für ν_2, ν_3 usw. von Null ansteigend in immer späteren Zeiten Maximalwerte erreichen, um nachträglich wieder abzufallen.

Die Prüfung der Theorie an der Hand der experimentellen Daten ist bisher auf zweierlei Weise durchgeführt worden: durch Bestimmung der Abnahme der Primärteilchenzahlen von Goldsolen nach der Formel (2) und durch Bestimmung der Abnahme der Gesamtteilchenzahl nach der Formel (1). Die Prüfung nach der ersten Methode hat v. Smoluchowski selbst vorgenommen an Daten, welche der Verfasser ihm zur Verfügung stellte¹. Die Prüfung nach der Formel (1) geschah von Westgren und Reitstötter in einer sorgfältig durchgeführten Arbeit².

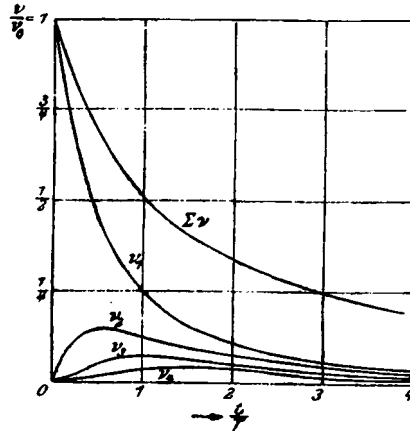


Fig. 29. Koagulationsverlauf nach v. Smoluchowski.

Aus der ersterwähnten Untersuchung seien die folgenden zwei Tabellen wiedergegeben; sie enthalten neben den β -Werten auch die Werte für die beobachteten und berechneten Teilchenzahlen. Prüfung der Theorie.

- Tabelle 10.

Vers. E: $n_0 = 0,552 \cdot 10^{10}$; $r = 24,2 \cdot 10^{-7}$ cm.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1,97		1,97
2	1,35	(0,105)	1,65
5	1,19	(0,058)	1,31
10	0,89	0,0490	0,93
20	0,52	0,0475	0,54
40	0,29	0,0403	0,25

Mittel: $\beta = 0,0456$; $\frac{R}{r} = 3,12$.

Vers. F: $n_0 = 0,27 \cdot 10^{10}$; $r = 24,2 \cdot 10^{-7}$ cm.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1,97		1,97
3	1,56	(0,040)	1,76
20	1,02	0,0195	1,04
40	0,66	0,0183	0,64
40	0,76	(0,0153)	0,64
60	0,44	0,0187	0,44
80	0,49 (?)	(0,0126)	0,31

Mittel: $\beta = 0,0188$; $\frac{R}{r} = 2,63$.

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen ν_1 -Werte ist angesichts der großen experimentellen Schwierigkeiten eine recht befriedigende.

Daraus läßt sich noch das Verhältnis der Radien $\frac{R}{r}$ berechnen; es liegt zwischen 2 und 3.

Die nach anderen ultramikroskopischen Methoden und mit anderen (gröberen und stärker verdünnten) Goldsolen gewonnenen Resultate von

¹ R. Zsigmondy: Göttinger Nachr. 1917, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 600 bis 639 (1918).

² A. Westgren und J. Reitstötter: Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 750 bis 762 (1918).

Westgren und *Reitstötter* ergaben das Verhältnis der Radien $\frac{R}{r}$ in guter Übereinstimmung mit den aus obigen Versuchen berechneten zwischen 2 und 3, im Mittel 2,3. Würden die Teilchen erst bei unmittelbarer Berührung aneinander haftenbleiben, so müßte $R = 2r$ sein; somit machen sich die Anziehungskräfte erst bei starker Annäherung bemerkbar, wie das bei Molekularattraktion stets der Fall ist.

Als Beispiel für die Abnahme der Gesamtteilchenzahl mit der Zeit seien die beiden mit I und II bezeichneten Tabellen hier wiedergegeben.

Tabelle 11.

I.

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 2,69 \cdot 10^8 \text{ pro cem} \\ \eta &= 1073 \cdot 10^{-5} \\ \Theta &= 290,4^1 \end{aligned}$$

Zeit in Sekunden	$(\Sigma \nu) 10^{-4}$	$\frac{R}{r}$
0	2,69	—
60	2,34	3,74
120	2,25	2,47
240	2,02	2,07
420	1,69	2,10
600	1,47	2,09
900	1,36	1,62
1320	1,20	1,41

II.

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 5,22 \cdot 10^8 \text{ pro cem} \\ \eta &= 1060 \cdot 10^{-5} \\ \Theta &= 291,0^1 \end{aligned}$$

Zeit in Sekunden	$(\Sigma \nu) 10^{-4}$	$\frac{R}{r}$
0	5,22	—
60	4,35	2,56
120	3,63	2,81
180	3,38	2,33
300	2,75	2,33
420	2,31	2,31
600	1,95	2,16
900	1,48	2,19

Neuerdings konnten *R. Wintgen* und *A. Ehringhaus*² die Gültigkeit der *v. Smoluchowskischen* Koagulationstheorie bei der schnellen Koagulation kolloider Goldteilchen in geschmolzenem Borax bei einer Temperatur von 1000° nachweisen, indem sie in den erstarrten Schmelzen die Abnahme der Gesamtzahl der Goldteilchen mit der Glühdauer ultramikroskopisch bestimmten, und somit zeigen, daß die *v. Smoluchowskische* Theorie offenbar eine sehr weitgehende Gültigkeit hat. Es ergab sich wie bei *Westgren* und *Reitstötter* (l. c.) für das Verhältnis $\frac{R}{r}$ der Wert 2,3 und damit auch, daß in Übereinstimmung mit *v. Smoluchowskis* Theorie (l. c. S. 153) der Wirkungsradius unabhängig ist von Temperatur und Dispersionsmittel (Zähigkeit des Mediums).

Vergleich mit
chemischen
Reaktionen.

Von großem Interesse ist auch der Vergleich mit chemischen Reaktionen; *v. Smoluchowski* berechnete, daß, wenn eine chemische Reaktion ebenso verlaufen sollte wie die schnelle Koagulation, die Konzentration nur $\frac{1}{3} \cdot 10^{-9}$ normal sein dürfte, wenn die Koagulationszeit T (Abnahme der Molekülzahl auf $\frac{1}{4}$) eine Sekunde sein soll. Die chemischen Reaktionen, deren zeitlicher

¹ Θ = absolute Temperatur, η = Zähigkeit.

² *Wintgen* u. *Ehringhaus*: Ztschr. f. physik. Chemie **104**, 301 (1923).

Verlauf gewöhnlich untersucht wird, verlaufen meist außerordentlich viel langsamer; der Grund liegt darin, daß es in der Regel bei chemischen Reaktionen nicht genügt, daß zwei Moleküle zusammentreffen, um sich zu vereinigen, sondern sie müssen in bestimmter Weise zusammentreffen, und nur ein ganz kleiner Bruchteil der Stöße führt zur Vereinigung¹.

Langsame Koagulation. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei der langsamen Koagulation, die bei teilweiser Entladung der Ultramikronen zustande kommt. Auch hier führt nur ein Bruchteil ε der Zusammenstöße zur Vereinigung. Je stärker die Ultramikronen geladen sind, um so kleiner wird ε ; die Formeln 1 und 2 bleiben in Geltung, nur daß man überall das Glied βt durch $\varepsilon \beta t$ zu ersetzen hat. Langsame Koagulation.

Zur Prüfung seiner Formeln der langsamen Koagulation hat *v. Smoluchowski* Versuche von *H. Paine*², von *Freundlich* und *Ishizaka*² und von *Gann*² herangezogen. *Paine* hat gefunden, daß die Koagulationszeit umgekehrt proportional der Anfangskonzentration des Kolloids ist; ferner war sie in seinen Versuchen proportional der 5. oder 6. Potenz der Elektrolytkonzentration. Diese Gesetzmäßigkeit ist einer entsprechenden Änderung des Wirksamkeitskoeffizienten ε zuzuschreiben, die aber nur im Gebiet der langsamen Koagulation Gültigkeit haben kann, wie ein Blick auf Fig. 28 lehrt.

Paine machte u. a. die Beobachtung, daß nach Verlauf einer bestimmten Zeit nach Elektrolytzusatz bei heftigem Umrühren Niederschlagsbildung eintrat; er bestimmte die Menge des Niederschlags als Maß des Koagulationsfortschrittes. *v. Smoluchowski* stellte nun fest, daß die koagulierende Wirkung des Umrührens nur bei größeren mikroskopischen Teilchen zur Geltung kommt, nicht aber bei kleinen Submikronen und Amikronen, indem die koagulierende Wirkung des Umrührens außerordentlich mit der Teilchengröße zunimmt. So würde bei einem Teilchenradius $r = 10 \mu\mu$ ein Geschwindigkeitsgefälle = 1 nur eine Vermehrung der Koagulationsgeschwindigkeit um den Bruchteil 10^{-6} bewirken, während dieselbe bei einem Teilchenradius $r = 1 \mu$ dadurch auf das Doppelte des normalen Wertes gesteigert würde. Damit wird es wahrscheinlich, daß bei *Paines* Versuchen nur diejenigen Teilchen durch Rühren abgeschieden wurden, welche aus einer großen Zahl von Primärteilchen bestanden, während der Rest in kolloider Lösung verblieb.

Die unter diesen Annahmen berechnete Koagulationskurve stimmte recht gut mit der von *Paine* beobachteten überein.

Auch die Versuche von *Freundlich* und *Ishizaka* sowie die von *Gann* hat *v. Smoluchowski* einer eingehenden theoretischen Analyse unterzogen und kam so zu einer neuen Auffassung der von diesen Autoren beobachteten Autokatalyse.

¹ Die sehr schnell verlaufenden Ionenreaktionen könnten vielleicht eine Ausnahme machen.

² *H. Paine*: Kolloidchem. Beih. 4, 24 (1912); Koll.-Zeitschr. 11, 145 (1912); *N. Ishizaka*: Zeitschr. f. physik. Chem. 83, 97 (1913); *H. Freundlich* und *N. Ishizaka*: Koll.-Zeitschrift 12, 230 (1913); Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 398 (1913); *J. Gann*: Kolloidchem. Beih. 8, 63 (1916)

Eine exakte Prüfung der *v. Smoluchowskischen* Formel für die langsame Koagulation an Goldhydrosolen mit großen Teilchen hat *A. Westgren*¹ durchgeführt. Durch Auszählen der Ultramikronen kommt *Westgren* zu einer weitgehenden Bestätigung der Theorie.

Daß die langsame Koagulation etwas über dem Schwellenwert einsetzt, kann so erklärt werden, daß die Teilchenladungen gewissen Schwankungen unterliegen, einzelne Teilchen vorübergehend unter das kritische Potential entladen werden und dann beim Zusammenstoß koagulieren². Man kann aber auch unter Zugrundelegung der *v. Smoluchowskischen* Theorie, wie *Freundlich* in einer jüngeren Veröffentlichung³ ausführt, annehmen, daß Teilchen, deren Ladung durch Elektrolytzusatz herabgesetzt ist, nur dann irreversibel zusammentreten, wenn ihr Zusammenstoß mit einer bestimmten über einem minimalen kritischen Wert liegenden Geschwindigkeit erfolgt. Stöße mit geringerer Geschwindigkeit bleiben wirkungslos. Eine nähere Betrachtung führt *Freundlich* zu dem Ergebnis, daß man unter dieser Annahme die anfängliche Zunahme der Koagulationsgeschwindigkeit („Autokatalyse“) erklären könnte, ohne die Nebenumständen zuschreiben zu müssen. Auch der Adsorptionsrückgang kann unter diesen Gesichtspunkten erklärt werden.

Alle diese Erscheinungen: langsame und schnelle Koagulation, wie die nachträgliche Verdichtung der schon koagulierten Flocken, lassen sich jetzt unter einheitlichen Gesichtspunkten erklären, unter der Annahme von Anziehungskräften, die die Koagulation herbeiführen, und durch die elektrische Ladung eine vollständige oder teilweise Kompensation erleiden.

Krulyt und *van Arkel*⁴ fanden bei der Koagulation von Selenosol die *Smoluchowskische* Theorie bestätigt, indem *T* konstant und der Konzentration des Sols umgekehrt proportional ist⁵.

55. Untersuchungen über die langsame Elektrolytkoagulation.

Arbeiten von *Reißig*⁶, *Galecki*⁷ (mit Goldhydrosolen), von *Paine*⁸ (mit Kupferhydroxydsolen), *Ishizaka*⁹ (mit Aluminiumhydroxydhidrosolen) und

¹ *A. Westgren*: Arch. för Kemi, Min. och Geol. **7**, Nr. 6 (1918).

² *R. Zsigmondy*: Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 613 (1918).

³ *H. Freundlich*: Koll.-Zeitschr. **23**, 763 (1918).

⁴ *Krulyt* und *van Arkel*: Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **39**, 656 (1920); ferner *A. E. v. Arkel*: Inaug.-Dissert. Utrecht.

⁵ *R/r* ist in diesem Falle auch konstant, besitzt aber zu kleine Werte, z. B. 0,5. Bei der Koagulation von Selen liegen also noch unbekannte Verhältnisse vor, die bei der Theorie nicht berücksichtigt wurden. Offenbar handelt es sich hier selbst bei Überschuß von Elektrolyten nicht um schnelle Koagulation im Sinne der *Smoluchowskischen* Theorie, d. h. nicht jeder Zusammenstoß der Teilchen führt zur Vereinigung.

⁶ *J. Reißig*: Drudes Annalen d. Phys. (4) **27**, 186 (1908).

⁷ *A. Galecki*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 174 (1912).

⁸ *Paine*: Proc. Cambridge Phil. Soc. **16**, 430 (1911/12), auch Zusammenfassung Koll.-Zeitschr. **11**, 115 bis 120 (1912).

⁹ *N. Ishizaka*: Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 97 bis 128 (1913).

von *Gann*¹ befassen sich mit Untersuchungen über die Koagulationsgeschwindigkeit bei sehr vorsichtigem Elektrolytzusatz, dessen Menge zu einer vollständigen Koagulation nicht ausreicht oder dieselbe erst nach längerer Zeit bewirkt.

Die Kurven der letzteren Forscher zeigen, daß während einer Anfangsperiode, deren Dauer von der Elektrolytkonzentration abhängt, keine Koagulation bemerkbar wird, diese dann auftritt und mit einer Geschwindigkeit verläuft, die allmählich auf Null abfällt.

Nach *v. Smoluchowski* ist das so zu erklären, daß die Koagulation zwar von Anfang an stattfindet, aber an der Niederschlagsbildung oder an der Vergrößerung der Viskosität erst kenntlich wird, wenn sie bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten ist. In der Tat ist durch *A. Westgren* (loc. cit. S. 158) die *Smoluchowskische* Theorie der langsamen Koagulation bestätigt worden.

Adsorptionsrückgang. Sehr starke Annäherung oder Verdichtung der Ultramikronen zu größeren Komplexen, insbesondere wenn gleichzeitig KrySTALLISATIONSVorgänge eintreten, bewirken Abgabe der adsorbierten Elektrolyte. Dies kann man zuweilen bei der Ultrafiltration von kolloidem Eisenoxyd beobachten, wo das Ultrafiltrat zunächst farblos abläuft, bei höheren Konzentrationen aber braungelb, indem Oxychloride von den Ultramikronen abgegeben werden. Bei starkem Ausfrieren geben viele Kolloide adsorbierte Elektrolyte ab und verlieren dadurch ihre Ladung. Nach *Freundlich* und *Schlucht*² werden auch die bei der Elektrolytfällung aufgenommenen Ionen bei nachträglicher spontaner Vergrößerung des Niederschlags (wahrscheinlich unter Krystallisation desselben) allmählich abgegeben. Der zeitliche Verlauf dieses Vorganges wurde von *Freundlich* und *E. Hase* näher untersucht³. Weitere Untersuchungen über langsame Koagulation haben auch *Krutz* und *van der Speck* durchgeführt⁴.

56. Wertigkeitsregel.

Der Vergleich des Fällungswertes verschiedener Elektrolyte durch *Schulze*⁵, *Prost*⁶, *Picton* und *Linder*⁷ ergab das interessante Resultat, daß einwertige Kationen der Alkalimetalle auf kolloide Sulfide weniger stark fällend wirken als zweiwertige und diese wieder weniger als die dreiwertigen. Diese Verhältnisse können aus folgender Tab. 12 nach *Freundlich*⁸ entnommen werden.

¹ *Gann*: Koll. Beih. 8, 63 (1916).

² *Freundlich* und *Schlucht*: Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 660 (1913).

³ *Freundlich* und *E. Hase*: Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 417 (1915).

⁴ *H. R. Krutz* und *van der Speck*: Koll.-Zeitschr. 25, 1 bis 20 (1919); 24, 145 (1919). Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 23, 1104 (1915).

⁵ *H. Schulze*: Journ. f. prakt. Chem. (2) 25, 431 bis 452 (1882); 27, 320 bis 332 (1883).

⁶ *E. Prost*: Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. (3) 14, 312 bis 321 (1887).

⁷ *H. Picton* und *S. E. Linder*: Journ. Chem. Soc. 7, 67 bis 74 (1895).

⁸ *H. Freundlich*: Zeitschr. f. physik. Chem. 73, 385 bis 423 (1910). Die Tabellen 12 und 13 sind aus dieser Abhandlung von *Freundlich* ausgezogen.

Picton und *Linder*¹ zeigten dann, daß umgekehrt bei der Fällung von positiven Hydrosolen die Wertigkeit der Anionen maßgebend ist².

Tabelle 12.
As₂S₃-Hydrosol (negativ) mit 1,857 g im Liter.

Elektrolyt	Fällungswert ³ (Millimol im Liter)	Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter)
K-Acetat	110,0	MgCl ₂	0,717
LiCl	58,4	MgSO ₄	0,810
NaCl	51,0	CaCl ₂	0,649
KNO ₃	50,0	SrCl ₂	0,635
KCl	49,5	BaCl ₂	0,691
K ₂ SO ₄	65,6	ZnCl ₂	0,685
2		UO ₂ (NO ₃) ₂	0,642
NH ₄ Cl	42,3		
HCl	30,8	AlCl ₃	0,093
		Al(NO ₃) ₃	0,095
		Ce ₂ (SO ₄) ₃	0,092
		2	

*Freundlich*⁴ bestätigte diese Beziehungen und wies darauf hin, daß die Adsorbierbarkeit der Ionen eine Rolle spielt derart, daß stark adsorbierbare Kationen die Fällung von negativen Hydrosolen sehr stark begünstigen, was z. B. aus folgender Tab. 13 zu entnehmen ist, in der die Substanzen geordnet sind nach steigender Adsorbierbarkeit.

Tabelle 13.

Elektrolyt	Fällungswert (Millimol im Liter)
NaCl	51,0
Guanidinnitrat	16,4
Strychninnitrat	8,0
Anilinchlorhydrat	2,52
Morphinchlorid	0,425
Neufuchsin	0,114

Von diesen Salzen haben Morphinchlorid und Neufuchsin sehr kleine Fällungswerte, wirken also stark fällend, obgleich sie einwertige Kationen bilden. Es ist zu bemerken, daß auch viele Schwermetallkationen viel kleinere Fällungswerte haben, als der Wertigkeitsregel entspricht, die Regel also in vieler Hinsicht eingeschränkt ist⁵.

¹ *H. Picton* und *S. E. Linder*: Journ. Chem. Soc. **87**, 1906 bis 1936 (1905).

² Ausnahmen von dieser Regel vgl. Kolloides Eisenoxyd, 3. Aufl., Kap. 84.

³ Als Fällungswert wird die zwischen zwei Endkonzentrationen liegende Konzentration bezeichnet, von denen die größere völlig klärt, die kleinere dazu nicht ausreicht.

⁴ *Freundlich*: l. c. Fußn. 8, S. 159.

⁵ Vgl. auch *Wo. Ostwald*: Koll.-Zeitschr. **26**, Heft 1 und 2 (1920).

Freundlich hat zur Erklärung der Wertigkeitsregel die Adsorptionsisotherme herangezogen. Adsorption und Fällungswert.

Es wird im allgemeinen angenommen, daß die zur vollständigen Koagulation negativer Kolloide erforderlichen relativen Molarkonzentrationen der Salze von Al^{+++} , Ba^{++} und K^+ in der Größenordnung 1 : 20 : 1000 stehen (*Schulze* 1 : 18,6 : 1087; *Linder* und *Picton* 1 : 19,1 : 1590; *Freundlich* 1 : 7,4 : 531, Zahlen, welche aus Versuchen mit As_2S_3 gefolgert sind).

Powis bestimmte für Ölemulsionen die Konzentrationen von KCl , $BaCl_2$, $AlCl_3$, die nötig sind, um einerseits ein Potential von $-0,03$ Volt, andererseits von Null zu ergeben. (Tab. 14 u. 15.)

Tabelle 14.
Potential $-0,03$ Volt.

Elektrolyt	Konzentration (Millimol im Liter)		Verhältnis	
KCl	B.	51	2500	} im Mittel 2600
	C.	15,6	2700	
$BaCl_2$	B.	1,9	95	} " " 100
	C.	0,65	110	
$AlCl_3$	B.	0,02	1	} " " 1
	C.	0,0058	1	

Tabelle 15.
Potential 0 Volt.

Elektrolyt	Konzentration (Millimol im Liter)		Verhältnis
KCl	B.	ca. 5000	ca. 10 000
	C.	—	
$BaCl_2$	B.	95	190
	C.	—	
$AlCl_3$	B.	0,51	1
	C.	0,59	

Ein Vergleich führt leicht zur Einsicht, daß die relativen Konzentrationen, welche sich zur Fällung negativer Kolloide als nötig erwiesen, viel besser mit denjenigen übereinstimmen, die hier zur Einstellung eines Potentials von $-0,03$ Volt erforderlich sind, als mit denen, bei welchen das Potential Null, d. h. der isoelektrische Punkt, erreicht wird.

Daß langsame Koagulation kolloider Metalle schon vor Erreichung des isoelektrischen Punktes eintritt, geht insbesondere aus Versuchen von *Galecki*¹ hervor.

Wertigkeit des Berylliums. Als Beispiel, wie die Wertigkeitsregel angewendet werden kann, seien Arbeiten von *Freundlich*² und von *Galecki*³ erwähnt. Die Zweiwertigkeit des Berylliums wurde immer noch von einigen

¹ l. c., siehe S. 158, Anm. 7.

² *Freundlich*: Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 135 bis 136 (1903).

³ *A. Galecki*: Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 767 bis 768 (1908).

Forschern bezweifelt. *Galecki* untersuchte die Fällung von Schwefelarsenlösungen As_2S_3 δ nach *Linder* und *Picton* durch verschiedene Salze und fand z. B. für die Fällungswerte:

Tabelle 16.

20 ccm As_2S_3 δ (76 Millimol pro Liter):

0,01 n-Ba(NO ₃) ₂	1,85	1,9	1,85 ccm
0,01 n-BeSO ₄	1,85	1,8	1,85 „
0,01 n-Be(NO ₃) ₂	1,85	1,85	1,8 „
0,01 n-La(NO ₃) ₃	0,15	0,15	0,15 „
0,01 n-AlCl ₃	0,1	0,15	0,15 „

20 ccm As_2S_3 δ (150 Millimol pro Liter):

0,01 n-Ba(NO ₃) ₂	0,9	0,9	0,9 ccm
0,01 n-Be(NO ₃) ₂	0,95	0,9	0,9 „
0,01 n-Mg(NO ₃) ₂	0,8	0,9	0,9 „
0,01 n-La(NO ₃) ₃	0,05	0,05	— „

Das Beryllium reiht sich also durchaus den zweiwertigen, nicht aber den dreiwertigen Metallen ein.

Andere Beispiele sind neuerdings von *Freundlich* beobachtet worden.

57. Gegenseitige Fällung der Kolloide.

Mit der Teilchenladung in einem engen Zusammenhang steht auch die gegenseitige Ausfällung entgegengesetzt geladener Kolloide, die von verschiedenen Forschern studiert, aber erst von *W. Biltz*¹ aufgeklärt worden ist.

Historisches.

Gegenseitige Fällung von Kolloiden ist schon von *Graham* beobachtet worden.

Picton und *Linder*² haben bei der Untersuchung von Mischungen einiger Farbstofflösungen die Beobachtung gemacht, daß die, welche entgegengesetzten Wanderungssinn aufweisen, sich gegenseitig ausfällen, gleichgeladene dagegen sich unbeeinflusst lassen.

Ähnliches ist dann von *Lottermoser*³ bezüglich des kolloiden Eisenoxys, der Kieselsäure und einiger anderer Kolloidlösungen festgestellt worden. *Lottermoser* versuchte sogar, die Zusammensetzung der Niederschläge genauer festzustellen; dieser Versuch scheiterte jedoch daran, daß die Niederschläge wegen ihrer kolloiden Beschaffenheit sich nicht gründlich auswaschen ließen. In mehrfacher Richtung bestätigte er die von *Picton* und *Linder* gemachten Beobachtungen.

Im Gegensatz zu den Erfahrungen von *Picton* und *Linder* stehen einige Beobachtungen von *Spring*⁴, auf Grund welcher die ganze bis dahin aufgestellte Regel bezüglich der gegenseitigen Fällung der Kolloide umgestoßen erschien. Erst durch *Biltz*' umfassende Untersuchungen sind die Verhältnisse soweit geklärt worden, daß wir gegenwärtig über eine wichtige Gesetzmäßigkeit der Kolloidchemie verfügen. Danach fallen sich entgegengesetzt geladene

¹ *W. Biltz*: Ber. 37, 1095 bis 1116 (1904).

² *H. Picton* und *S. E. Linder*: Journ. Chem. Soc. 71, 568 bis 573 (1897).

³ *A. Lottermoser*: Anorganische Kolloide. Stuttgart 1901, S. 76ff.

⁴ *W. Spring*: Bulletin de l'Acad. Roy. de Belg. (3) 38, 483 bis 520 (1900).

Kolloidlösungen immer aus, wenn sie in einem geeigneten Mischungsverhältnis zueinander stehen. Nimmt man aber einen beträchtlichen Überschuß des einen oder des anderen Kolloids, dann tritt überhaupt keine Fällung ein. Die Fällung ist also an bestimmte Mengenverhältnisse gebunden, und auf Nichtbeobachten derselben sind die Abweichungen in den Resultaten *Springs* zurückzuführen.

Zu ähnlichen Resultaten sind übrigens auch *Bechhold*¹, *Neisser* und *Friedemann*² ungefähr zur gleichen Zeit gekommen, ferner *Victor Henri*³ und seine Mitarbeiter.

Zur Erläuterung des Gesagten möge die folgende Tab. 17 dienen (*Biltz*).

Tabelle 17.

Sb_2S_3 -Sol gegen Fe_2O_3 -Sol.

Je 2 ccm Sulfidlösung = 0,56 mg Sb_2S_3 .

Je 13 ccm Eisenoxydlösung variabler Konzentration.

mg Fe_2O_3	Unmittelbar nach der Mischung beobachtete Erscheinungen
20,8	trübe, aber homogen.
12,8	trübe, aber homogen.
8,0	langsameres Absetzen von Flocken; Lösung gelb.
6,4	völlige Fällung.
4,8	Flocken; Lösung gelblich.
3,2	geringe Flocken; Lösung gelb.
0,8	trübe, keine Flocken; Lösung gelb.

Bei Einwirkung zweier elektrisch entgegengesetzt geladener Kolloide in wechselnden Mengenverhältnissen ist ein Optimum der Fällungswirkung zu bemerken. Fällungs-optimum.

Innerhalb einer mehr oder weniger breiten Zone tritt zunächst teilweise Fällung ein und jenseits derselben keine Flockung. Läßt man die Mischungen längere Zeit stehen, so findet man, daß häufig vollständige Fällung nicht nur im Optimum, sondern auch innerhalb der Zone statthat. Fällungszone.

Dieses Verhalten unterscheidet sich von demjenigen reiner Elektrolytlösungen. Mischt man z. B. Glaubersalz mit Chlorbarium, so bildet sich, in welcher Menge man auch immer die Substanzen mischen mag, ein Niederschlag⁴, dessen Menge durch die Konzentration des in geringerer Menge zugesetzten Elektrolyts bestimmt wird.

Bei den Kolloiden tritt Fällung nur innerhalb der erwähnten Zone ein. Die Erklärung für die Fällungszone ist naheliegend. Die entgegengesetzt geladenen Ultramikronen vereinigen sich unter teilweiser oder vollständiger Entladung zu größeren Komplexen. Heben sich die Ladungen vollständig auf, so wird die Koagulation sofort eintreten und die Koagulationsgeschwindigkeit ein Maximum erreichen (Fällungsoptimum, s. Kap. 66; 3). Ist die Entladung eine weniger vollständige, liegen aber die Teilchenpotentiale innerhalb der kritischen, Erklärung der Fällungszone.

¹ *H. Bechhold*: Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 385 bis 423 (1904).

² *M. Neisser* und *U. Friedemann*: Münch. med. Wochenschr. 51, 465 bis 469 und 827 bis 831 (1903/04).

³ *V. Henri, Lalou, Mayer* und *Stodel*: Compt. rend. des séances de la Soc. de Biol. 55, 1666 (1904).

⁴ Vorausgesetzt, daß man nicht zu verdünnte Lösungen nimmt.

so wird gleichfalls allmähliche Fällung eintreten (Fällungszone), wobei die stärker entladenen komplexen Sekundärteilchen sich schneller zu größeren, sedimentierenden Aggregaten vereinigen werden als die weniger entladenen (Erscheinungen, die in der Fällungszone mit der Zeit eintreten). Ist endlich eines der Kolloide in beträchtlichem Überschuß vorhanden, so kann die Niederschlagsbildung durch Umladung der in geringerer Menge vorhandenen Ultramikronen des anderen Kolloids vollständig verhindert werden. Die Aggregate haben dann die Ladung des überschüssigen Kolloids, dessen Teilchen von den neutralen Komplexen adsorbiert werden.

Gegenseitige
Fällung von
sauren und ba-
sischen Farb-
stoffen.

Die eingehende Behandlung dieses Gegenstandes durch *W. Biltz* hat auch in anderer Richtung aufklärend gewirkt. Bei der gegenseitigen Fällung von sauren und basischen Farbstoffen, die ja entgegengesetzten Wanderungssinn aufweisen, kann man die Bildung schwerlöslicher chemischer Verbindungen annehmen. Es entspricht ja den Erfahrungen der Chemie, daß Farbbase und Farbsäure miteinander in Verbindung treten und dabei, wenn die Verbindung schwerlöslich ist, einen Niederschlag bilden. Zweifellos wird eine solche Reaktion bei vielen Farbstoffen eintreten. Je mehr aber die Farbstoffe kolloiden Charakter bekommen, um so mehr werden die Gesetze der Kolloidreaktionen in ihr Recht treten.

*Biltz*¹ hebt der rein chemischen Auffassung der Kolloidfällungen gegenüber mit Recht hervor, daß bei einem Kolloid wie Gold solche chemischen Reaktionen ausgeschlossen erscheinen, und auch dieses bildet infolge seiner elektrischen Ladungen mit positiven Kolloiden oder Farbstoffen Niederschläge. Seither sind diese Reaktionen vielfach studiert worden (vgl. Gegenseitige Fällung von Farbstoffen, III. Aufl. Kap. 109).

Galecki und *Kastorskij*² haben gezeigt, daß die gegenseitige Fällung von Kolloiden in hohem Maße von dem Zerteilungsgrade abhängig ist. Das Fällungsoptimum wird mit dem Feinheitsgrade der Hydrosole, wie zu erwarten, verschoben³, so daß z. B. von einer amikroskopischen Goldlösung 4 bis 5 mal so viel kolloides Eisenoxyd gefällt wird als von einer submikroskopischen. (Es hängt dies damit zusammen, daß in den feinen Goldlösungen mit der Masseneinheit zerteilten Goldes größere Elektrizitätsmengen zur Wirkung kommen als in den gröberen.)

Es sei hier bemerkt, daß zuweilen auch gleichsinnig geladene Kolloidteilchen gegenseitige Fällungserscheinungen aufweisen. *Biltz*⁴ beobachtete solche bei Selen, das mit Gold und Sulfiden Niederschläge gibt, und schreibt diese Wirkung einer chemischen Reaktion zu. Bekannt ist die Fällung von Kieselsäure durch Eiweiß, von Seifenlösung durch Wasserglas. *Freundlich*⁵ hat neuerdings mehrere derartige Fälle auch ultramikroskopisch näher untersucht. Die Farbänderungen von Mischungen von Selen- und Silbersolen werden der direkten chemischen Einwirkung der Silbermizellen auf die Selenteilchen zugeschrieben. — Durch diese Beobachtungen wird obige Gesetzmäßigkeit nicht weiter berührt.

¹ *W. Biltz*: Ber. **37**, 1111 (1904).

² *A. Galecki* und *M. S. Kastorskij*: Koll.-Zeitschr. **13**, 143 bis 146 (1913).

³ da mit zunehmendem Feinheitsgrade im allgemeinen auch die Gesamtladung der dispersen Phase zunimmt.

⁴ *W. Biltz*: Ber. **37**, 1102 (1904).

⁵ *H. Freundlich* und *Al. Nathanson*: Koll.-Zeitschr. **28**, 258 und **29**, 16 (1921).

E. Elektrische Eigenschaften unter chemischen und physikalischen Gesichtspunkten.

58. Zwei Anschauungen über das Wesen der Kolloidteilchen und ihrer elektrischen Ladungen.

Die Mittelstellung der Kolloidlösungen zwischen den mikroskopischen und molekularen Zerteilungen brachte es mit sich, daß die elektrischen Ladungen der Kolloidteilchen unter zwei ganz verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet wurden. Je nach der Art der Systeme und dem Standpunkte des Forschers wurde einmal die elektrische Ladung ganz unter dem Gesichtspunkt der Doppelschichttheorie, ein andermal ganz unter dem der Dissoziationstheorie zu erklären versucht. Die eine Lehre sieht in den Hydrosolen nichts weiter als feinteilige Suspensionen (*Bredig, Barus und Schneider* u. a.), die andere nichts weiter als echte Lösungen von Nichtelektrolyten oder als Elektrolytlösungen von Salzen mit hohem Molekulargewicht (*Wyrouboff, Jordis, Malfitano* und auch *Wo. Pauli*).

Es sind in der Tat zwei ganz verschiedene Vorstellungen, welche sich hier gegenüberstehen. Die eine, welche die physikalischen Eigenschaften makroskopischer und mikroskopischer Teilchen auf die Kolloide überträgt, die andere, welche von den Erfahrungen und Lehren der Chemie und Elektrochemie ausgeht.

Nach der einen Vorstellung müßte man ein möglichst gleichartiges Verhalten der Kolloidlösungen erwarten; man hätte eigentlich nur zwei große Gruppen von Solen zu unterscheiden: Solche mit positiv geladenen und solche mit negativ geladenen Teilchen, zwischen denen die mit unelektrischen Teilchen stehen. Das ganze Verhalten der Kolloidlösungen müßte durch rein physikalische Gesetze beherrscht werden und die chemische Natur der zerteilten Substanz keinerlei oder nur einen sekundären Einfluß auf ihr Verhalten ausüben.

Die andere Vorstellung gibt eine recht gute Erklärung für das durchaus individuelle Verhalten der Hydrosole, übersieht aber, daß — einzelne Fälle ausgenommen¹⁾ — die Kolloidlösungen Teilchen enthalten, die aus Tausenden, ja oft aus vielen Millionen von Atomen bestehen, und daß diese Teilchen schon aus diesem Grunde nicht als Dissoziationsprodukte gewöhnlicher Moleküle eines Salzes angesehen werden können.

¹ Hämoglobininlösung, Eieralbuminlösungen, wie die Lösungen von solchen Farbstoffen, die als molekular- bzw. ionendispers anzusehen sind.

Die Existenz der zahlreichen Übergangsglieder zwischen Suspensionen und Krystalloiddösungen im Kolloidgebiet führte notwendig zum Zusammenreffen der beiden eingangs charakterisierten Vorstellungen und zu einer neuen Fragestellung: Wie ist die Ladung der Ultramikronen und die elektrische Doppelschicht vom Standpunkt der Dissoziationstheorie der Elektrolyte zu erklären?

Elektronenladungen.

Sind es überhaupt Ionen, die die Ladung bewirken, oder handelt es sich wie dies bei der Reibungselektrizität oder Berührungselektrizität gewöhnlich angenommen wird, um Potentialdifferenzen, die durch ungleiche Verteilungen von Elektronen zwischen Teilchen und Medium zustande kommen können? Zu dieser Vorstellung würde man unter anderem gelangen, wenn man die *Coehnsche* Regel in Betracht zieht, nach der Stoffe mit höherer Dielektrizitätskonstante sich in Berührung mit anderen Stoffen positiv aufladen¹. Aber schon *Coehn* hat am Beispiel des kolloiden Eisenoxys gezeigt, daß die Verhältnisse bei Kolloiden nicht so einfach liegen. Andererseits deuten die negative Ladung der meisten Suspensionen in Wasser sowie auch vieler möglichst elektrolytfreier Hydrosole wie auch andere Umstände darauf hin, daß bei reinen (schutzkolloidfreien) kolloiden Metallen, vielleicht auch bei den Sulfiden, Elektronenladungen eine gewisse, möglicherweise eine wesentliche Rolle spielen können.

Das übereinstimmende Verhalten der reinen kolloiden Metalle bei der Elektrolytfällung und die Schwierigkeit, bei ihnen irgendeine spezifische Ionenreaktion festzustellen, spricht jedenfalls zugunsten dieser Auffassung².

Ionenladungen.

Sowie aber Ionen vorhanden sind, gewinnen sie einen dominierenden Einfluß auf die Teilchenladung³. Die sehr oft vorhandene Möglichkeit, Ultramikronen durch Spuren von Aluminiumchlorid, Thorium-

¹ Die Dielektrizitätskonstante des Wassers ist 80, also sehr hoch, und so laden sich nach der *Coehnschen* Regel die meisten Körper negativ gegen Wasser, dieses selbst aber positiv, und die Teilchen wandern zur Anode, wenn sie in reinem Wasser suspendiert sind. Die Dielektrizitätskonstante des Terpentinöls ist klein (2,23), und darum laden sich die meisten Körperchen in ihm positiv und wandern zur Kathode. Diese Gesetzmäßigkeit gilt jedoch nur für Isolatoren, für welche sie von *Coehn* und *Raydt* quantitativ bestätigt worden ist, und zwar so weit, daß aus den elektroosmotischen Steighöhen die Dielektrizitätskonstante verschiedener Stoffe in guter Übereinstimmung mit den anderweitig bestimmten Werten berechnet werden konnte. Bei Gegenwart von Elektrolyten dagegen sind andere Einflüsse in erster Linie bestimmend für den Ladungssinn der Teilchen. Hier spielen Dissoziation, Ionenadsorption und auch chemische Reaktionen in entscheidender Weise mit.

² Auf die Ausführungen von *Wo. Pauli*, der die Ladung der Goldteilchen zuerst auf Aurationen, dann auf eine hypothetische „Goldhydroxosäure“, d. h. eine chemische Verbindung zwischen Gold und Wasser zurückführen wollte, brauche ich hier nicht einzugehen.

³ Selbst bei Berührung von Amalgamen mit Isolatoren spielen, wie *Coehn* und *Lotz* gezeigt haben, Ionen unter Umständen eine Rolle [*Zeitschr. f. Phys.* 5, 242 (1921)].

nitrat usw. umzuladen, beweist neben unzähligen anderen Beobachtungen die Notwendigkeit, in sehr vielen Fällen in erster Linie Ionen als Ursache der elektrischen Ladung in Betracht zu ziehen. Wohl alle Anhänger der Doppelschichttheorie dürften davon überzeugt sein, und viele von ihnen haben selbst den Einfluß der Ionen auf die Teilchenladung festgestellt.

Hierin also herrscht Einigkeit. Leider ist diese gestört worden durch zwei andere Fragen: Auf welche Ursachen ist die Entstehung oder Anreicherung von Ionen an den Kolloidteilchen zurückzuführen; und wo ist der Sitz der Anreicherung, im Inneren der Kolloidteilchen, an ihrer Oberfläche oder in der diese umgebenden Flüssigkeitshülle? Hierin unterscheiden sich die Ansichten von *Bredig*, *Billitzer*, *Freundlich*, *Fajans*, *Michaelis*, *Mukherje* und anderen Forschern, die sich alle um die Entwicklung der Kolloidchemie zweifellos Verdienste erworben haben.

Eine dritte Frage gibt gleichfalls Veranlassung zu Meinungsverschiedenheiten: Welche Ursachen liegen der Entladung durch Elektrolytzusatz zugrunde? Ionenadsorption, ungleiche Verteilung der Ionen in Dispersionsmittel und disperser Phase, elektrische Anziehung oder chemische Reaktionen, Zurückdrängen der Dissoziation von Elektrolyten, die die Ladung bedingen, oder anderes?

Es scheint dem Verfasser, daß diese Fragen sich nicht allgemein beantworten lassen, wohl aber von Fall zu Fall, und daß sie gegenüber der vorher erwähnten Frage: Welches sind die aufladenden Ionen — in den Hintergrund treten sollten. Denn erst die Kenntnis der Ionen, welche die Ladung bewirken, gibt eine Erklärung für die spezifischen Reaktionen der Kolloidlösungen, ähnlich, wie eine reaktionsfähige Gruppe — NH_2 , — COOH usw. an einer sonst indifferenten Kohlenstoffgruppe die wichtigsten Reaktionen der betreffenden organischen Verbindung voraussehen läßt¹; die Kenntnis der Ionenladungen ist auch eine Vorbedingung für die korrekte Beantwortung der dritten Frage. Man wird z. B. nicht nötig haben, Ionenadsorption oder die Mitwirkung ausschließlich elektrischer Kräfte bei der Elektrolytkoagulation anzunehmen, wenn man weiß, daß das aufladende Ion mit einem der hinzugefügten eine unlösliche Verbindung eingeht; man wird vielmehr in diesem Falle eine chemische Reaktion annehmen. Dadurch wird in gewünschter Weise das Unbekannte auf Bekanntes zurückgeführt. Das Problem, in den einzelnen Fällen die Natur der aufladenden Ionen festzustellen, ist keineswegs ganz unlösbar. Es gibt mehrere Wege, um diesem Ziel näher zu kommen, ja, es zu erreichen. Zunächst wird die Aufgabe dadurch sehr erleichtert, daß man in bestimmten Fällen die Wahl zwischen nur wenigen überhaupt vorhandenen Ionen zu treffen hat².

¹ Damit soll aber nicht gesagt sein, daß chemische Valenzen (oder Nebenvalenzen) das Ion festhalten müssen.

² Freilich ist zur Beurteilung dieser Dinge Schulung in den Lehren der Chemie erforderlich und der Nichtfachmann wird die Beurteilung dieser Dinge dem Chemiker überlassen müssen.

a) Die Art der aufladenden Ionen. — Jodsilber. Bei Herstellung von Jodsilbersol nach *Lottermoser* durch Titration von JK mit AgNO_3 haben wir, solange JK im Überschuß vorhanden ist, hauptsächlich die Ionen K^+ , J^+ , NO_3^- , OH^- , H^+ in Betracht zu ziehen; es ist nicht schwer zu erkennen, daß das J^+ in diesem Falle die Aufladung der AgJ-Ultramikronen bedingt, da die Ladung vernichtet wird, und Koagulation eintritt, sobald diese Ionen durch den Silbernitratzusatz aufgebraucht werden. Titriert man aber umgekehrt AgNO_3 mit JK, so sind die Teilchen, wie *Lottermoser* gezeigt hat, positiv geladen; in diesem Falle haben wir Ag- im Überschuß, und dieses bedingt die Teilchenladung.

*Fajans*¹ hat kürzlich eine sehr beachtenswerte Theorie dieser Vorgänge gegeben, die sich auch auf eine Anzahl analoger Fälle übertragen läßt.

b) Ladung durch Ionenadsorption. Man wird auch erwarten dürfen, daß, wie schon *Freundlich* hervorgehoben hat, diejenigen Ionen, die besonders stark adsorbiert werden, sich also (auch ohne chemische Reaktion) besonders leicht auf den verschiedensten Oberflächen anreichern, zur elektrischen Ladung der Teilchen besonders beitragen oder sie sogar bestimmen werden.

Einige derartige Fälle sind schon untersucht worden. *Lüppo-Cramer* hat seinerzeit gezeigt, daß Erythrosin Bromsilbersole bedeutend zu stabilisieren vermag. Miß *Stephenson* zeigte, daß der Farbstoff nicht nur reichlich von AgBr aufgenommen wird, sondern auch dessen negative Ladung erhöht. Ähnliche aufladende Wirkungen wurden neuerdings bei Seifenlösungen² beobachtet, welche gleichfalls Anionen enthalten, die leicht adsorbiert werden, und zwar ohne chemische Reaktion (z. B. an der freien Oberfläche).

c) Teilchenladung durch chemische Prozesse. Die Eigenschaft der Wasserstoffionen, viele Stoffe positiv zu laden, und die der OH-Ionen, die entgegengesetzte Wirkung auszuüben, ist allgemein bekannt; gewöhnlich wird das mit der Beweglichkeit dieser Ionen oder mit ihrer Adsorbierbarkeit in Zusammenhang gebracht. Man sollte dabei aber nicht übersehen, daß Säuren und Alkalien mit den verschiedensten Teilchenoberflächen zu reagieren vermögen, und es unterliegt kaum mehr einem Zweifel, daß die Aufladung von Oxyden oder deren Hydraten durch KOH oder HCl auf Bildung kleiner Mengen von Salzen beruht, die in der Art dissoziieren, daß eines der gebildeten Anionen oder Kationen an der Teilchenoberfläche festgehalten wird, während das andere seine freie Beweglichkeit bewahrt (s. weiter unten).

In welcher Art das aufladende Ion am Teilchen fixiert wird, sei es durch Adsorption, oder durch Nebenvalezen, oder durch andere Kräfte, deren Natur noch näher festzustellen sein wird, das soll hier nicht weiter diskutiert werden. Handelt es sich um krystalline Teilchen, so dürften die Vorstellungen von *Fajans* oder analoge, dem Spezialfall angepaßte, in vielen Fällen anwendbar sein (s. Kap. 67).

Auf die Notwendigkeit, bei derartigen Vorgängen die vom Standpunkte der Chemie zu erwartenden chemischen Reaktionen zu berücksichtigen, haben mehrere Forscher hingewiesen. So *Suida*, *Michaelis*, *Wedekind* bei Vor-

¹ *Fajans*: Zeitschr. f. physik. Chem. **97**, 478 bis 502 (1921). s. Kap. 67.

² *Engelmann*: Dissert. Göttingen 1922.

gängen, die die „Adsorption“ von Farbstoffen betreffen, ferner der Verfasser, *Duclaux*, *Kohlschütter* bei kolloiden Oxyden. Auch der Peptisationsvorgang wurde vom Verfasser seit Jahren auf Grund chemischer Reaktionen, verbunden mit Aufladung der Teilchenoberfläche, erklärt.

Über die Art der bei chemischen Reaktionen auf Teilchenoberflächen entstandenen Ionen gibt häufig schon die Reaktion, welche zur Herstellung des Sols geführt hat und der Sinn der Teilchenladung einigen Anhalt. Näheres kann man auf Grund der Reaktionen des gebildeten Hydrosols erfahren. Untersuchungen dieser Art führten z. B. zu dem Ergebnis, daß man mit den Lehren der Chemie am besten in Einklang steht, wenn man annimmt, daß bei der Zinnsäure und dem *Cassius*schen Purpur Stannationen, bei Eisenoxyd das Kation eines basischen Ferrisalzes, bei kolloidem Vanadinpentoxyd ein einfaches oder komplexes Vanadation¹, bei kolloidem Schwefel nach *Sven Odén* das Anion der Pentathionsäure² die Aufladung der Teilchen bewirkt.

59. Der neue Begriff „Mizelle“.

Anteil des kolloid gelösten am Elektrizitätstransport.

Aus den bisher angeführten Beispielen geht schon hervor, daß die Leitfähigkeit der elektrolytähnlichen Kolloide im wesentlichen bedingt wird durch die kolloid gelösten Bestandteile und den Elektrolytgehalt des Mediums. Der auf die kristalloid gelösten Elektrolyte entfallende Anteil kann leicht durch Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit des Ultrafiltrats (κ_i) ermittelt werden, der auf die kolloid gelöste Substanz entfallende Anteil ergibt sich aus der Differenz $\kappa_M = \kappa_{\text{Sol}} - \kappa_i$ ³. Das hat schon *Duclaux* gezeigt, der auch den sehr wichtigen Nachweis erbrachte, daß bei der Ultrafiltration von kolloidem Eisenoxyd die Leitfähigkeit der einzelnen Fraktionen des Ultrafiltrats innerhalb gewisser Grenzen annähernd konstant bleibt, während die des Filterinhalts mit der Konzentration stark zunimmt.

Der Anteil E_M der kolloid gelösten Substanz am Elektrizitätstransport verteilt sich seinerseits wieder auf die elektrisch geladenen Kolloidteilchen und die davon abdissoziierten Ionen nach Maßgabe des Verhältnisses ihrer Wanderungsgeschwindigkeit⁴. Diese der Ladung der Kolloidteilchen äquivalenten, aber entgegengesetzt geladenen Ionen können, weil die Lösung als Ganzes ungeladen bleiben muß, durch Filtration nicht von jenen Teilchen getrennt werden und bleiben mit ihnen auf dem Filter: sie sind also samt den Kolloidteilchen ein von der Hauptmenge des Lösungsmittels und der kristalloid gelösten Stoffe auf mechanischem Wege trennbarer Bestandteil der kolloiden Lösung.

In der Erwartung, näheren Aufschluß über das Wesen der Kolloidlösungen zu erhalten, hat Verfasser schon vor Jahren nach Durchführung einiger Vor-

¹ Vgl. Fundamentalbegriffe II. Zeitschr. f. physik. Chem. **101**, 293 (1922).

² *Freundlich*: Kapillarchemie, II. Aufl., S. 848.

³ κ_{Sol} ist die Leitfähigkeit der ursprünglichen Lösung.

⁴ Vgl. z. B. *Varga*: s. Kap. 60.

versuche die Untersuchung der Überführung der kolloiden Zinnsäure nach der *Hittorfschen* Methode *E. Heinz*¹ übertragen; die damaligen Präparate waren aber noch nicht genügend rein, um weitergehende Schlüsse aus den Versuchsergebnissen ziehen zu können.

Eine Wiederholung der *Heinzschen* Versuche bei Beachtung großer Vorsichtsmaßregeln ist später von *G. Varga*² ausgeführt worden; in seiner Abhandlung findet man auch den der Untersuchung zugrunde liegenden Gedankengang und die Versuchsergebnisse.

Weitere Versuche sind von *R. Wintgen* und Schülern³ durchgeführt worden. Alle diese Versuche führten zu dem Ergebnis, daß bei kolloiden Oxyden ein beträchtlicher Teil des Elektrizitätstransports durch die elektrisch geladenen Kolloidteilchen besorgt wird, und zwar relativ um so mehr, je reiner die kolloide Lösung ist.

Da die elektrisch geladenen Kolloidteilchen sich am Elektrizitätstransport beteiligen und so, obgleich sie keineswegs Elektrolytionen sind, am Zustandekommen der Leitfähigkeit Anteil nehmen, so ergibt sich das Bedürfnis, für sie eine besondere, kurze Bezeichnung einzuführen, die den Unterschied von echten Elektrolytionen zum Ausdruck bringt; ferner ist es erforderlich, auch für das Aggregat „elektrisch geladenes Kolloidteilchen samt den davon abdissoziierten Ionen“ eine geeignete Bezeichnung zu finden. In diesem letzten Sinne wird das Wort „micelle“ schon seit längerer Zeit in Frankreich gebraucht; seine Einführung ist auf *Cotton* und *Mouton* zurückzuführen.

• Die Mizelle.

Diese Forscher haben in dem bekannten Werke: *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*⁴ nicht nur eine Übersicht über die Ergebnisse ihrer ultramikroskopischen und magnetooptischen Betrachtungen gegeben, sondern auch recht bemerkenswerte Betrachtungen über Kolloide in allgemeinen mitgeteilt. Die magnetooptische Untersuchung des kolloiden Eisenoxyds („fer Bravais“) führte sie zur Überzeugung, daß die ultramikroskopischen Teilchen dieser Hydrosole anisodimensional und anisotrop sind. Die Krystallnatur der Submikronen legte jedenfalls den Gebrauch des *Nägelschen* Ausdrucks Micell nahe. Für die genannten Physiker war aber die durch das Studium der elektrischen Beweglichkeit im Ultramikroskop offenbarte elektrische Ladung der Einzelteilchen ein wesentlicher Teil der „micelle“; andererseits führte die bekannte Elektroneutralität der Gesamtflüssigkeit zu dem Schlusse, daß neben den submikroskopischen Elektrizitätsträgern auch noch unsichtbare von entgegengesetzten Vorzeichen vorhanden sein müssen. Sie fahren in der Betrachtung fort: „Il est naturel de supposer que la charge qui

¹ *E. Heinz*: l. c.

² *G. Varga*: Kolloidchem. Beih. **11**, Heft 1/2 (1919).

³ *R. Wintgen*: Zeitschr. f. physik. Chem. **103**, 238 bis 259 (1922); *K. Littmann*: Inaug.-Dissert. Göttingen 1921; *R. Wintgen* und *M. Biltz*: Zeitschr. f. physik. Chem. **107**, 403 (1923); *R. Wintgen* und *Löwenthal*: ibid. **109**, 378 und 391 (1924).

⁴ Paris, Masson & Co., 1906.

neutralise le granule est dans son voisinage immediat". Das führte sie zu der folgenden Definition¹: „Nous appellerons donc granule la particule visible chargée d'électricité et nous conviendrons d'appeler micelle l'ensemble formé par le granule chargé et par ce qui le neutralise. C'est pourquoi nous avons déjà donné le nom de liquide intermicellaire au liquide électriquement neutre (comme les micelles) qu'on extrait par filtration".

„Le granule“ (oder „Granula“) ist also das elektrisch geladene Teilchen und „la micelle“² das Teilchen samt dem, was seine Ladung ausgleicht. Für „granule“ ist im Englischen „ionic micel“ gebraucht worden, im Deutschen verwendet man im selben Sinne häufig die Bezeichnungen „Mizellion“ oder „Granula“. Das Wort la micelle ist in mehrere Sprachen übergegangen (spanisch: la micela³); le „liquide intermicellaire“, die „intermizellare Flüssigkeit“ kann durch Ultrafiltration von den Mizellen getrennt werden.

Verfasser hielt es für zweckmäßig, den Ausdruck „la micelle“ direkt mit „die Mizelle“ zu übersetzen, um nicht überflüssigerweise neue Namen einzuführen. Der Plural „les micelles“ (die Mizellen, spanisch: „las micelas“) dient zweckmäßig zur Bezeichnung der sämtlichen in der Lösung enthaltenen Kolloidteilchen, samt den dazugehörigen Ionen.

Die fiktive *Helmholtzsche* Doppelschicht

wird von *Cotton* und *Mouton* auf das Vorhandensein der in der unmittelbaren Umgebung des Mizellions (granule) befindlichen Ionen entgegengesetzter Ladung zurückgeführt. Diese Deutung der Doppelschicht ist als erster Schritt zur Annäherung zweier gänzlich verschiedener Betrachtungsweisen, die in der Entwicklung der Kolloidchemie notwendig einmal zusammenstoßen mußten, von großer Bedeutung.

Eine auf eingehende Versuche gestützte Fortführung des erwähnten Gedankengangs verdanken wir *J. Duclaux*⁴, der das große Verdienst hat, die von *Borrel* und von *Malfitano* schon verwendeten Kollodiumsäckchen zur eingehenden physikalisch-chemischen Analyse einer großen Zahl von Kolloidlösungen verwendet zu haben.

Duclaux, der anfangs sehr der rein chemischen Erklärung zugeneigt war, hat sich später der Auffassung von *Cotton* und *Mouton* angeschlossen; die Mizelle des kolloiden Eisenoxyds wird z. B. in der in der Anmerkung gegebenen Weise definiert⁵. Die Mizelle besteht also nach *Duclaux* aus einem Teilchen,

¹ *Cotton* und *Mouton*. Les ultramicroscopes usw. S. 123.

² Ibid. S. 134.

³ *A. de Gregorio Rocasolano*: Trabajos del Lab. de Investigaciones Bioquímicas, Univ. de Zaragoza 1920/21, S. 36.

⁴ Journ. de Chim. phys. 5, 40 (1907).

⁵ Ainsi une micelle d'hydrate ferrique est composée d'un granule portant des ions Fe, auxquels correspondent au dehors des ions Cl; si nous ajoutons de la potasse KOH, c'est-à-dire des ions OH, ils iront neutraliser à mesure des ions Fe, tandis qu'il se formera du chlorure de potassium; et la stabilité diminuera progressivement, en même temps que le liquide intermicellaire s'enrichira en ions [Journ. de Chim. phys. 5, 51 (1907)].

das durch Ferriionen aufgeladen ist, und den davon abdissoziierten Cl-Ionen. Im übrigen behandelt *Ducloaux* theoretisch diese „granules“ so, als ob sie gewöhnliche polyvalente Ionen wären, und kommt bei Berechnung des osmotischen Drucks, des Dissoziationsgrades und der Teilchengrößen zu ganz plausiblen Werten; die Resultate seiner theoretischen Betrachtungen¹ sind als erster Versuch, in ein bis dahin unbekanntes Gebiet einzudringen, jedenfalls sehr beachtenswert.

Der Begriff und das Wort Mizelle hat sich allmählich immer mehr eingebürgert, ein Beweis für die Notwendigkeit, eine Bezeichnung für die elektrisch geladenen Kolloidteilchen samt den dazugehörigen Ionen zu besitzen.

Während das *Nägelische* Micell ein kristallines Einzelteilchen darstellt, umfaßt der Begriff Mizelle Teilchen von sehr verschiedener Beschaffenheit samt der die elektrischen und zum Teil die chemischen Eigenschaften des Systems bedingenden Doppelschicht. Ja, man kann sagen, daß den modernen Kolloidforschern die elektrische Ladung das wesentliche geworden ist, während das Studium der Teilchen selbst vielfach vernachlässigt wurde.

Wir wissen jetzt, daß diese Teilchen sowohl kristalline Primärteilchen (kolloides Gold, V_2O_5 usw.) wie teilweise flüssigkeitserfüllte Sekundärteilchen („Micellverbände“ im Sinne *Nägelis*, kolloide Zinnsäure, *Cassiuscher* Purpur), oder auch Anhäufungen von Molekülen und Ionen von vorübergehender Beständigkeit, auch kombiniert mit Kondensationskernen (z. B. in Seifenlösungen) sein können.

Sowohl die Primär-, wie die daraus entstehenden Sekundärteilchen, sowie der Grad ihrer elektrischen Ladung können zuweilen eine relativ große Beständigkeit aufweisen und die Teilchen verhalten sich dann so, als ob sie echte, einigermaßen stabile, polyvalente Ionen einer Substanz von hohem Molekulargewicht wären.

Andererseits kann man durch Wechsel der Entstehungsbedingungen einer kolloiden Lösung sowohl die Größe der Protone wie der Polyone (s. Kap. 17) zielbewußt variieren und so eine geradezu überraschende Mannigfaltigkeit der Eigenschaften herbeiführen.

Weiter läßt sich durch Vermehrung des Peptisationsmittels eine starke Verkleinerung der Sekundärteilchen herbeiführen und gleichzeitig eine Verkleinerung des Verhältnisses Masse zu Ladung; je kleiner dieses Verhältnis wird, um so elektrolytähnlicher wird die kolloide Lösung, und sehr kleine elektrisch geladene Kolloidteilchen wird man kaum mehr von echten Ionen unterscheiden können.

Der Begriff Mizelle, wie er durch die beiden Symbole



veranschaulicht wird, erhält aber erst dann seine wahre Bedeutung für die Kolloidchemie, wenn man an typischen Einzelfällen festgestellt hat, welche Beschaffenheit das Teilchen besitzt, welche Ionen die Ladung der Teilchen bedingen, und welche davon abdissoziiert sind.

¹ Journ. de Chim. phys. 7, 405 bis 445 (1909).

Während die elektrische Ladung und die typischen Reaktionen der Kolloide in der Regel durch das aufladende Ion bedingt oder beeinflusst werden, ist die Teilchenbeschaffenheit bestimmend für die übrigen Eigenschaften der Kolloidlösung.

Sowohl die Art der Raumerfüllung der Ultramikronen, wie auch die Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen Primärteilchen sind neben der Konzentration wesentlich für die Farbe, diffuse Zerstreuung, Zähigkeit und andere Eigenschaften der Hydrosole.

Die Frage nach der Beschaffenheit der Ultramikronen (nach ihrer Kolloidstruktur und chemischen Zusammensetzung) kann zur Zeit schon gestellt werden. Die modernen Methoden der Kolloidforschung geben die Möglichkeit, bei nicht allzu komplizierten Kolloidlösungen eine zufriedenstellende Antwort auf obige Frage zu finden; wie dieselbe in einzelnen schon näher untersuchten Fällen ausfällt, wird in diesem Buche im speziellen Teile gezeigt werden.

60. Das Verhältnis von Masse zu Ladung bei der Mizelle.

Wie schon in Kap. 59 angedeutet wurde, läßt sich der Anteil der Mizelle an der Gesamtleitfähigkeit eines Kolloids nach *Duclaux* aus den Leitfähigkeiten des Sols κ_S und des Ultrafiltrats κ_i berechnen nach der Gleichung:

$$\kappa_M = \kappa_S - \kappa_i.$$

Sendet man die Elektrizitätsmenge E_S durch das Sol, dann berechnet sich der auf die Mizelle entfallende Teil (E_M) zu

$$E_M = \frac{\kappa_M}{\kappa_S} \cdot E_S.$$

Dieser verteilt sich wieder nach Maßgabe der Wanderungsgeschwindigkeiten auf das Mizellion und die zugehörigen abdissoziierten Ionen. Kennt man also die durch die Elektrizitätsmenge E_S nach *Hittorf* überführte Menge des Mizellions (m) und die Beweglichkeiten des Mizellions (U_A)¹ und der abdissoziierten Ionen U_K , so läßt sich, wie Verfasser gezeigt hat², das Verhältnis $\frac{\text{Masse}}{\text{Ladung}}$ der Mizelle oder eine dem elektrochemischen Äquivalent analoge Größe aus der Formel

$$(1) \quad Ae = \frac{F}{E_S} \frac{\kappa_S}{\kappa_M} \cdot m \cdot \frac{U_A + U_K}{U_A}$$

berechnen. Hierin bedeutet Ae die einem Faraday ($F = 96\,540$ Coulombs) entsprechende Masse der Mizelle (bei echten Ionen das elektrochemische Äquivalent³), die in g oder in Mol der Kolloidsubstanz ausgedrückt werden kann, je nachdem m in g oder in Molen gemessen wird (s. weiter unten).

¹ Aus der Überführung im U -Rohr bestimmbar.

² Ableitung mitgeteilt in der letzten Arbeit seines verstorbenen Schülers *G. Varga*.

³ Bei echten, mehrwertigen Ionen würde das nach obiger Formel berechnete „elektrochemische Äquivalent“ nur bei vollständiger Dissoziation mit dem chemischen Äquivalent übereinstimmen, im allgemeinen größer ausfallen als dieses.

*R. Wintgen*¹ hat dann dieselbe Größe neu abgeleitet und gelangt zu dem Ausdruck:

$$(1a) \quad A v = \frac{\kappa_s S A}{\kappa_m v}.$$

Diese Gleichung ist mit den obigen für den Fall $E_s = F$ identisch, was man ersieht, wenn man $Ae = Av$; $S = m$ und das Verhältnis

$$\frac{U_A + U_K}{U_A} = \frac{A}{v} = \frac{u + v}{v}$$

setzt.

S ist hier die von der Elektrizitätsmenge 1 F überführte Menge Mizellion in Molen der zerteilten Substanz ausgedrückt (bei Zinnsäure also SnO_2 , bei Eisenoxyd Fe_2O_3 usw.). *Wintgen* gelangt dann noch zu einem unabhängigen Wege der Bestimmung, der Größe Ae , und zwar aus Leitfähigkeitsmessungen.

Ist $u + v$ die Summe der Beweglichkeiten von Kation und Anion im Leitfähigkeitsmaß, bezeichnet man mit M das einfache Molekulargewicht des kolloidgelösten Bestandteils (z. B. für SnO_2 ist $M = 151$) und mit g die Gramme desselben im Liter des Hydrosols, dann ist Ae (oder hier A_L):

$$(2) \quad A_L = \frac{g}{M} \cdot \frac{u + v}{1000 \kappa_m}.$$

Wintgen leitete diese Formel ab, ausgehend von *Kohlrauschs* Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen, das auch den Ausgangspunkt der Betrachtungen von *Richard Lorenz*² bildet und gelangte so zu einer einfachen Erklärung des *Duclauxschen* Ausdrucks:

$$\kappa_m = \kappa_s - \kappa_i.$$

Geht man von diesem aus, so erhält man in folgender Weise das *Wintgen-sche* Resultat:

Ist wie oben M das Molekulargewicht der Zinnsäure und g die Gesamtmasse Zinnsäure in Gramm im Liter, ferner Z die Anzahl Elementarladungen, die ein Mizellion trägt, v die Anzahl Zinnsäuremoleküle, die ein Mizellion enthält, dann wird als Elektroäquivalentgewicht der Mizelle die Größe:

$$\mathfrak{A} = \frac{v M}{Z}$$

definiert, welche dem elektrochemischen Äquivalentgewicht bei gewöhnlichen Ionen entspricht und angibt, wieviele Gramme Zinnsäure die Ladung von 1 F tragen.

Die Größe

$$Ae = \frac{\mathfrak{A}}{M} = \frac{v}{Z}$$

gibt an, wieviel Mole Zinnsäure im Mizellion 1 F (oder wieviel Moleküle Zinnsäure eine Elementarladung) tragen.

¹ Zeitschr. f. physik. Chem. 103, 254 (1922).

² *R. Lorenz*: Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. Leipzig 1922, S. 124.

Die Äquivalentkonzentration C_{Ae} der Mizelle ist dann

$$C_{Ae} = \frac{g}{\mathfrak{A}}.$$

Sind v und u die Beweglichkeiten von Mizellion und abdissoziierten Ion im Leitfähigkeitsmaß, so gilt

$$1000 \kappa_m = (u + v) C_{Ae}.$$

Setzt man hierin C_{Ae} ein, so folgt

$$\mathfrak{A} = \frac{g(u + v)}{1000 \kappa_m}$$

oder

$$A_L = Ae = \frac{g}{M} \cdot \frac{u + v}{1000 \kappa_m}.$$

Wintgen bezeichnet die Größe Ae als Äquivalentaggregation; Verfasser möchte vorschlagen, diese Größe kurz als Elektroäquivalent der Mizellen zu bezeichnen. Geradeso wie man die Konzentration einer Lösung in Gramm oder Molen ausdrücken kann, so auch das Elektroäquivalent der Mizellen.

Wintgen und Mitarbeiter haben dann für eine größere Zahl von Hydrosolen (der Zinnsäure, des Eisenoxyds, des Chromoxyds) erwiesen, daß die A_L -Werte mit den durch Überführung ermittelten A_U -Werten gut übereinstimmen, so daß beide Methoden mit Erfolg angewandt werden können. Auch die Zusammensetzung der Mizelle läßt sich annähernd auf Grund dieser Untersuchungen ermitteln, worauf wir noch zurückkommen werden (s. Kap.65).

61. Theorie der Peptisation.

Wir haben bei der Quellung einen Fall von Solbildung besprochen, der spontan bei Berührung mit dem Lösungsmittel erfolgt, und bei dem elektrische Aufladung der Ultramikronen nicht erforderlich ist. Andererseits gibt es Gele (z. B. die der reinen Metallkolloide), die weder quellbar noch auch durch elektrische Aufladung peptisierbar sind.

Eine Mittelstellung zwischen beiden nehmen die peptisierbaren Gele ein; sie verteilen sich nicht selbständig im Lösungsmittel, können aber durch Aufladung in den Solzustand zurückversetzt werden. Hierher gehören zahlreiche frisch gefällte reine Gele irreversibler Kolloide (Oxyde, Sulfide, Salze).

Wichtige Bedingungen für die Peptisierbarkeit sind: eine weitgehende Zerteilung muß bereits vorgebildet sein; ferner darf der Zusammenhang der Ultramikronen kein zu fester sein, so daß die elektrische Aufladung der Teilchen diese noch zu trennen vermag.

Es sind in der Regel sehr wasserreiche, flockenartig aufgebaute, durch Koagulation der zugehörigen Hydrosole entstehende Gele, die sich leicht und vollständig peptisieren lassen. *Cassius*scher Purpur, kolloide Zinnsäure, kolloides Eisenoxyd, solange sie noch sehr wasserreich sind, können als typische Beispiele betrachtet werden. In ihnen sind die Gele als aus amikroskopischen,

Die Individualität der Primärteilchen bleibt erhalten.

flockenartig vereinigten Teilchen bestehend aufzufassen, die durch Aufladung zunächst in Sekundärteilchen, dann allmählich in Primärteilchen zerteilt werden und bei der Fällung sich wieder flockenartig vereinigen. Hier ist die Bedingung erfüllt, daß die Individualität der Teilchen bei Zustandsänderungen (Peptisation und Koagulation) erhalten bleibt.

Daß die Ultramikronen bei der Koagulation nicht ohne weiteres miteinander zu neuen homogenen Gebilden verschmelzen, kann auf Grund zahlreicher Tatsachen als erwiesen angesehen werden (vgl. die Kapitel Farbumschlag des kolloiden Goldes, Peptisation des *Cassiusschen* Purpurs usw. der III. Aufl.). Ferner spricht dafür die Leichtigkeit, mit der ein frisch vorbereitetes Hydrogel in ein Hydrosol zurückverwandelt werden kann.

Die Annahme, daß bei der Koagulation bzw. reversiblen Fällung keine Verschmelzung der Einzelteilchen stattfindet, fand eine ausgezeichnete Bestätigung in Versuchen von *Sven Odén* und *Ohlon*¹, die bei der wiederholten Elektrolytfällung von Silber- und Schwefelhydrosolen und Wiederauflösung keine Veränderung der Teilchenzahl feststellen konnten, während eine solche in höchstem Maße stattfinden müßte, wenn die Einzelteilchen bei der Koagulation (bzw. Elektrolytfällung) sich nach Art der Flüssigkeitströpfchen vereinigt hätten.

Wir werden uns also ein Hydrogel des Schwefels, der Kieselsäure, Zinnsäure usw. vorstellen als zusammengesetzt aus Ultramikronen derselben Art, wie sie in den Hydrosolen vorliegen, die aber genügend entladen, einander infolge der Kohäsionskräfte anziehen, was Ausscheidung zur Folge hat. Wir müssen sie uns ferner in frisch bereiteten Hydrogelen als durch Wasserhüllen getrennt vorstellen. Wir brauchen zum Hydrogel nur Elektrolyte hinzuzufügen, von denen ein Ion stärker adsorbiert wird als das andere, so erfolgt elektrische Ladung der Teilchen und wenn dieselbe stark genug ist, Peptisation; leichter noch, wenn das Peptisationsmittel (z. B. eine Säure oder ein Alkali) mit den Molekülen der Oberfläche dissoziierende Verbindungen bildet, deren eines Ion an der Oberfläche festgehalten wird und die Aufladung bewirkt.

a) Art der Zustandsänderung.

Ultramikroskopische Beobachtungen.

Fügt man zu einem Gel ein geeignetes Peptisationsmittel, so tritt Zerfall desselben ein, der im Ultramikroskop verfolgt werden kann. Solche Beobachtungen hat Verfasser gemeinsam mit *Paul Sternberg*, z. B. an kolloidem Eisenoxyd gemacht. Es ist sehr interessant zu beobachten, wie nach Hinzufügen des Peptisationsmittels flimmerartige Bewegung der Gallerteilchen eintritt, die vom Rande der Flocken allmählich ins Innere sich fortsetzt. Einzelne Flöckchen, deren sichtbare Strukturelemente gegeneinander Beweglichkeit besitzen, reißen sich dann aus dem Verbande los und verteilen sich unter *Brownscher* Bewegung in der Flüssigkeit; allmählich tritt Zerfall in submikroskopische Sekundärteilchen ein und weitere Aufteilung dieser in Amikronen. Darüber soll später ausführlich berichtet werden.

¹ *Sven Odén* und *E. Ohlon*: Zeitschr. f. physik. Chem. 82, 78 bis 85 (1913).

Als Peptisationsmittel dienen meist Substanzen, die eine chemische Wirkung auf das Gel ausüben. Ist ein großer Überschuß desselben vorhanden, so geht die Aufteilung weiter bis in Primärteilchen, und diese werden ganz allmählich in eine kristalloide Lösung der betreffenden chemischen Verbindung übergeführt (z. B. Eisenoxyd durch Salzsäure in Eisenchlorid).

Nimmt man weniger Peptisationsmittel, so bleibt der Zerfall bei Primär- und Sekundärteilchen stehen. Zur eigentlichen Peptisation genügen aber Mengen von peptisierenden Elektrolyten, die nur einen kleinen Bruchteil, z. B. $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{1000}$ der zur Salzbildung erforderlichen ausmachen.

Eine zur Peptisation eben ausreichende Menge Peptisationsmittel (z. B. Kalilauge im Verhältnis 1 Mol. KOH zu 100 bis 200 Mol. SnO_2) bewirkt den Zerfall in recht große submikroskopische Sekundärteilchen. Je mehr Peptisationsmittel hinzugefügt wird, um so kleiner werden die Teilchen. Diese Verhältnisse sind bestimmend für die Teilchengröße, das Verhalten bei der Ultrafiltration, das Aussehen im Ultramikroskop und für alle Eigenschaften, die von der Teilchengröße abhängen. Sie sind eingehend in einer Dissertationsarbeit von E. Heinz behandelt (vgl. III. Aufl., Kap. 73).

b) Elektrisches Verhalten.

Hydrogele tragen in reinem Wasser meist schon eine geringe elektrische Ladung¹, die aber zu einer Zerteilung des Gels meist nicht ausreicht; zur Peptisation ist eine beträchtlich stärkere Ladung erforderlich. Diese wird im allgemeinen bewirkt durch Säuren und Salze mehrwertiger Kationen (die positiv aufladen) und Alkalien und Salze mehrwertiger Anionen (die negativ aufladen). Erst bei genügender Aufladung der Submikronen tritt Zerfall des Gels in Sekundärteilchen und Primärteilchen ein.

Die Aufladung kann ganz allgemein durch Ionenadsorption erklärt werden, in speziellen Fällen aber noch besonders durch Ionisierung der Oberflächenmoleküle (vgl. die folgenden Kapitel).

Die aufladenden Ionen werden durch die Natur der in Betracht kommenden Stoffe bestimmt, und man kann nicht allgemein einzelne bestimmte Ionen für die Aufladung verantwortlich machen. Früher hielt man die Wasserstoff- und Hydroxylionen für wesentlich, weil die Säuren positiv und die Laugen negativ aufladen; es sind nun gerade bei diesen Ionen chemische Reaktionen unter Bildung neuer Ionenarten im allgemeinen zu erwarten, und die Annahme, daß diese die wirksamen sind, wird dadurch besonders gestützt, daß gerade basische Gele sich leicht durch Säuren zu Hydrosolen mit positiven Kolloidteilchen, saure Gele durch Alkalien zu solchen mit negativen Teilchen peptisieren lassen.

Es macht ganz den Eindruck, als ob es sich bei dieser Peptisation um weiter nichts als gewöhnliche Auflösung unter Bildung eines löslichen hochmolekularen Salzes handle; diese Ähnlichkeit mit der Salzbildung ist so groß, daß Forscher wie Jordis, Wgrouboff und Verneuil, Malfitano u. a. die Peptisation als Lösungs-

Zerfall in
Sekundär- und
Primärteilchen.

Art der Aufladung durch
 H^+ und OH^- .

Bildung neuer
Ionenarten.

¹ Vgl. z. B. Glizelli: Koll.-Zeitschr. 13, 195 (1913). Die Beweglichkeit der sehr zarten, langsam sedimentierenden Gelflöckchen von Zinnsäure ist etwa $1,2 \mu/\text{Sek.}$ (für 1 Volt/cm). Der isoelektrische Punkt liegt hier bei ca. 0,0001 Mol/Lt H^+ -Ion, also $p_H = 4$.

vorgang unter Bildung hochmolekularer Salze aufgefaßt haben. Die Gründe, die gegen diese zu spezielle Auffassung sprechen, sind schon öfter angegeben worden (vgl. z. B. *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 167 und die erste Auflage dieses Buches, S. 75).

Bei der richtigen Peptisation erfolgt der Zerfall der Gele vorwiegend unter Bildung von Sekundär- und Primärteilchen, wie weiter oben dargetan wurde.

Berücksichtigt man alles hier Angeführte, besonders die komplizierten Strukturverhältnisse, so erscheint die Peptisation als ein äußerst verwickelter Vorgang, und eine allgemeine Theorie derselben würde beinahe unmöglich erscheinen.

Glücklicherweise gelingt es, eine Darstellung zu finden, die den wesentlichen für den Chemiker interessanten Teil der Peptisation doch herauszuheben erlaubt, so daß man mit Hilfe derselben eine Übersicht über die wichtigsten Reaktionen sowie über das allgemeine Verhalten der Gele und der daraus entstehenden Sole bekommen kann, ohne sich zu sehr in Einzelheiten zu verlieren.

Das Wesentliche bei allen diesen Vorgängen ist nämlich, daß Ultramikronen vorwiegend mit einem Ion bestimmter Art gepaart werden, das ihnen die Ladung erteilt. Bezeichnen wir mit einem Rechteck \square ein solches ultramikroskopisches Teilchen, gleichgültig welcher Größe und Zusammensetzung, und hängen daran das Zeichen desjenigen Ions, auf welches die Ladung vorwiegend zurückzuführen ist, so erhalten wir ein Bild, das eine Reihe von Eigenschaften des entstehenden Hydrosols vorauszusagen gestattet.

So würde $\square \text{ } ^{\text{Anion}}$ ein negativ geladenes Teilchen darstellen, $\square \text{ } ^{\text{Kation}}$ ein positives.

Bezeichnen wir die aufladenden Ionen näher, so können wir auf Grund dieser Charakterisierung schon eine Reihe von spezifischen Reaktionen der Hydrosole voraussagen. Dies soll insbesondere am Beispiel der Zinnsäure in den folgenden Kapiteln näher erörtert werden. Die Aufgabe der künftigen Kolloidchemie wird es sein, die aufladenden Ionen bei der Peptisation in den speziellen Fällen zu ermitteln. Zur Unterscheidung von Primär- und Sekundärteilchen kann man geeignete Schraffierung der Symbole einführen, oder bei den Sekundärteilchen in das Rechteck das Zeichen H_2O oder aqu. einfügen¹.

Mit fortschreitender Entwicklung der Kolloidchemie wird eine nähere einfache Charakterisierung der einzelnen Systeme ermöglicht werden, wenn man in das Rechteck die durchschnittliche Masse des wesentlichen Bestandteils der Einzelteilchen schreibt und an das Zeichen des Anions gleichfalls eine Zahl anhängt, die dessen Menge einfach zum Ausdruck bringt. Die Teilchenzahl pro Volumeinheit kann dadurch ausgedrückt werden, daß man die ganze Formel in Klammern setzt und die Teilchenzahl als Index daranhängt.

In den folgenden Kapiteln soll der Nutzen dieser Betrachtungsweise an einigen Beispielen mehr qualitativer Art dargetan werden. Zur Bezeichnung der zerteilten Substanz ist in das Rechteck die Formel des wesentlichen Bestandteils des Glührückstandes eingeschrieben.

¹ *H. Freundlich* zählt auch das adsorbierte Wasser zur Mizelle und schreibt stets die Formel des Wassers in das Symbol der Mizelle.

61 a. Alkaliptisation der Zinnsäure.

Überschüssiges Alkali verwandelt die Zinnsäure bekanntlich in leicht lösliche Stannate, Ätzkali z. B. in gut krystallisierendes Kaliumstannat $K_2SnO_3 \cdot 3 H_2O$.

Wird aber zu einem ganz reinen Gel der Zinnsäure allmählich ganz wenig Kaliumhydroxyd zugesetzt, so wird dieses vollständig von der Zinnsäure aufgenommen¹. Die überstehende Flüssigkeit enthält nichts mehr vom zugesetzten Alkali, auch kaum nachweisbare Mengen löslicher Kaliumverbindungen.

Das aus der (schwach sauren) Zinnsäure und dem Alkali gebildete Stannat wird also vom Bodenkörper im wesentlichen festgehalten.

Dieses kann sowohl auf Adsorption des gebildeten Kaliumstannats wie auch darauf zurückzuführen sein, daß das Kaliumhydroxyd mit den Oberflächenmolekülen der Zinnsäureprimärteilchen in Reaktion tritt, wobei die Oberflächenmoleküle von der Oberfläche der Primärteilchen festgehalten werden².

Äußerlich ändert sich durch diese Reaktion das Gel nur wenig, es wird etwas lockerer, setzt schwerer ab, seine an sich schwache elektrische Ladung nimmt aber mit gesteigertem Alkaligehalt allmählich zu.

Dies ist darauf zurückzuführen, daß die von den Amikronen der Zinnsäure festgehaltenen Moleküle des gebildeten Salzes der elektrolytischen Dissoziation unterliegen, derart, daß Kalium abdissoziiert, während die Stannationen den Amikronen eine elektrische Ladung erteilen³. Dadurch wird das Zusammenhalten der Teilchen innerhalb der Gelflocken verringert, und bei genügender Aufladung tritt Zerfall in elektrisch geladene Sekundärteilchen ein, die durch weitere Aufladung (mittels Alkali) noch weiter verkleinert werden können. Kochen der Lösung beschleunigt den Vorgang.

Trotz der Verschiedenheit der Teilchenart (Primär- oder Sekundärteilchen) und der Teilchengröße zeigen nun die durch Alkaliptisation erhaltenen Sole der Zinnsäure ein weitgehend übereinstimmendes Verhalten gegen Reagenzien wenigstens in qualitativer Hinsicht. Es ist daher sehr wünschenswert, durch geeignete Zeichen diese Eigenschaft derart zum Ausdruck zu bringen, daß der Chemiker wie aus einer chemischen Formel eine Reihe von Reaktionen des betreffenden Systems sogleich herauslesen kann.

Um dies zu erleichtern, habe ich vor Jahren die oben erwähnten Zeichen eingeführt.

Es genügt, von der Mannigfaltigkeit der Teilchengröße und der Art der Raumerfüllung ganz abzusehen und ein frei bewegliches, im Hydrosol enthaltenes Teilchen mittlerer Größe durch ein Rechteck \square darzustellen.

¹ G. Varga: Kolloidchem. Beih. 11, 26 (1919).

² Zwischen beiden Annahmen läßt sich z. Z. nicht entscheiden; bei der Zinnsäureptisation ist die zweite wahrscheinlicher, bei vielen anderen Peptisationsreaktionen aber die erste Annahme. Da sie die allgemeine ist, so werde ich im folgenden von Adsorption der Ionen resp. Salz-moleküle sprechen, auch wenn ich in dem betreffenden Falle Ionisation der Oberflächenmoleküle für wahrscheinlicher halte.

³ Nachweisbar durch Überführungsversuche im U-Rohr, vgl. Varga: l. c.

Auch reicht es für die qualitative Betrachtung aus, an Stelle der vielen, ein einzelnes Teilchen aufladenden gleichartigen Anionen ein einziges anzuführen, das für die Reaktionen bestimmend ist und sofort erkennen läßt, mit welchen Reagenzien unlösliche Verbindungen gebildet werden, welche Reagenzien u. a. also fällend wirken.

$[\text{SnO}_2] \text{SnO}_3\text{K}_2$ würde also das ultramikroskopische Teilchen¹ gepaart mit Kaliumstannat und

$[\text{SnO}_2] \text{SnO}_3'$ ein durch Aufladung mit Stannation (SnO_3') gebildetes Teilchen des Sols sein. Dieses stellt demnach ein ultramikroskopisches Teilchen der Zinnsäure, gleichgültig welcher Größe, Raumerfüllung, Gestalt oder Zusammensetzung (SnO_2 oder ein Hydrat derselben, Primär- oder Sekundärteilchen), dar, das mit einer Anzahl Stannationen gepaart ist und dadurch negativ elektrische Ladung erhalten hat. Dieser Komplex hat mehrfache Eigenschaften eines mehrwertigen Komplexions von besonderer Größe, von dem er sich jedoch vor allem durch die nicht stöchiometrische Zusammensetzung unterscheidet; Verfasser kommt darauf noch ausführlich zurück.

Im Grenzfalle, wenn das Primärteilchen molekulare Größe annimmt, wird es in ein echtes Ion übergehen, und damit hätten wir die Brücke zu der von *Wyrouboff* und *Verneuil*, von *Jordis* u. a. Forschern vertretenen Auffassung.

Gegenüber der letzteren ist die hier vorgetragene Auffassung aber viel allgemeiner, den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung tragend und erklärt eine Reihe von Erscheinungen, die durch die rein chemischen Theorien ungeklärt bleiben würden, so die Bildung der Peptoide (III. Aufl., Kap. 83) und die Peptisation des *Cassius*schen Purpurs (Kap. 62). Tatsächlich hat die Betrachtung des letzten Vorganges den Verfasser auch von der Mangelhaftigkeit der rein chemischen Theorie überzeugt und zur Aufstellung der vorliegenden veranlaßt.

Hierbei ist die Annahme zugrunde gelegt, daß Moleküle, die sich an Teilchenoberflächen befinden, chemisch reagieren können, ohne sich aus dem Verbande mit den Teilchen loszulösen. — Diese Annahme hat an sich nichts Befremdendes, denn es gibt viele Beispiele dafür, so die jodierten Silberplatten der Daguerreotypie.

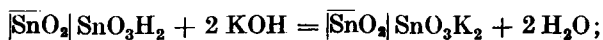
Um die Peptisation wirksam und rasch durchzuführen, läßt man zweckmäßig eine ganz kleine Menge des konzentrierten Peptisationsmittels auf das Gel einwirken und verdünnt hierauf stark mit Wasser. Während der Verdünnung erfolgt dann die kolloide Auflösung schnell, und man erhält meist vollkommen klare Hydrosole.

So wird schon seit langem die Meta-Zinnsäure mit Salzsäure in Lösung gebracht, und Verfasser hat mit gutem Erfolg dieselbe Methode verwendet, um die Peptisation des *Cassius*schen Purpurs mit Salzsäure oder Ammoniak durchzuführen. Man braucht nicht

¹ Nach *van Bemmelen* ist die Zinnsäure nicht als Hydrat, sondern als Anhydrid aufzufassen. Das Gelwasser sei durch „Absorption“ und nicht chemisch gebunden. Wenn ich das für das Gel der Kieselsäure (III. Aufl. Kap. 62) für zutreffend halte, so scheint es mir doch wahrscheinlicher, daß hier ein Stannioxydhydrat vorliegt. Zur Bezeichnung der ultramikroskopischen Teilchen ist, wie S. 178 angedeutet, die Formel des Glührückstandes eingesetzt.

zu befürchten, daß dabei das Gel in die zu erwartende kristalloide Verbindung übergeführt wird. Meist sind die Primärteilchen sehr resistent, und man benötigt einen großen Überschuß der Säure oder Lauge, um sie in Salze zu überführen. Will man ganz sicher gehen, so verwendet man eine — gegen die zur Salzbildung erforderliche — kleine Menge des konzentrierten Peptisationsmittels und läßt diese vor der Verdünnung auf das Gel einwirken.

In der konzentrierteren Kalilauge bleibt das Gel scheinbar unverändert; auf der Oberfläche der Primärteilchen bildet sich aber zweifellos Kaliumstannat, das dann beim Verdünnen dissoziiert und die Teilchen auflädt. Der Vorgang könnte so dargestellt werden:



beim Verdünnen



Auch *Kohlschütter*, der neuerdings die Peptisation der festen Thoriumoxyde durch Säure eingehend studiert hat, kommt zu der Überzeugung, daß dabei die Thoriumoxydteilchen im wesentlichen ihre Individualität behalten und durch Bildung von Th^{+++} und ThO^{++} -Ionen auf der Teilchenoberfläche ihre (positive) Ladung erhalten und den Zusammenhang verlieren (vgl. III. Aufl. Kap. 82), während man früher dafür die Annahme der Bildung von basischen Salzen oder das „Anätzen“ des festen Oxydes verantwortlich machte.

Die Verkleinerung der Ultramikronen, das „Anätzen“ des Hydrogels, hat keineswegs die Bedeutung, die ihm von manchen Seiten zugeschrieben wird. Das ergibt sich ohne weiteres aus Betrachtung der minimalen Mengen von Elektrolyt, welche die Peptisation herbeiführen können. Diese vermögen die Lineardimensionen der einzelnen Ultramikronen, wie eine Überschlagsrechnung lehrt, nur um ein ganz Geringes zu vermindern, falls alle gleichzeitig angegriffen werden, und es wäre nicht einzusehen, warum diese geringfügige Verkleinerung eine so radikale Änderung der Eigenschaften des ganzen Systems herbeiführen sollte. Auch läßt die „Ätztheorie“ die elektrischen Ladungen der Ultramikronen ganz außer acht.

Ist die oben gegebene Vorstellung richtig, so muß die kolloide Lösung osmotischen Druck gegen eine für die SnO_2 -Amikronen undurchlässige Membran ausüben, muß Leitfähigkeit besitzen, bei der Elektrolyse Zinnsäure an der Anode abscheiden und gegen Elektrolyte ähnlich sich verhalten wie die Lösung eines hochmolekularen Komplexsalzes. Tatsächlich ist das alles der Fall, wie im folgenden gezeigt werden soll.

61 b. Natur der aufladenden Ionen.

Die elektrische Ladung der Ultramikronen läßt sich auch erklären, wenn man annimmt, daß irgendein anderes Anion als das Stannation aufgenommen wird. Im vorliegenden Falle könnte auch die Adsorption von OH^- die Ladungen bedingen. Es scheint mir aber nicht nur aus chemischen, sondern auch aus anderen Gründen richtiger, die Bildung von Stannationen anzunehmen, und zwar mit Rücksicht auf die beobachteten Reaktionen.

Aus der Art des adsorbierten Anions müssen die Reaktionen des Kolloids im wesentlichen zu erklären sein, wobei zu berücksichtigen ist, daß das mit dem Anion gepaarte ultramikroskopische Teilchen dessen Reaktionen modifiziert, und zwar stets im Sinne einer Begünstigung oder Erleichterung der Fällungsreaktionen.

Es lassen sich unter anderem folgende Reaktionen leicht erklären:

Zusatz von Kaliumhydroxyd bewirkt eine Fällung der kolloiden Zinnsäure. Die Amikronen entladen sich unter Aufnahme von Kaliumionen¹.



Die entladenen Ultramikronen fallen samt dem adsorbierten Stannat heraus. Ganz Ähnliches erfolgt bei Zusatz von KCl oder anderen Kaliumsalzen.

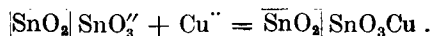
Wenn die Vorstellung richtig ist, so muß die gefällte Zinnsäure nach Entfernung des Fällungsmittels in Wasser wieder löslich sein, infolge neuerlicher Dissoziation des adsorbierten Kaliumstannates. Das ist tatsächlich der Fall.

Ein sehr geringer Zusatz von Säuren, wie HCl, HNO₃ usw., genügt, um das Hydrosol der Zinnsäure zu koagulieren:



Nach vorstehender Gleichung entsteht dabei Zinnsäure (SnO₃H₂), die als sehr schwache und praktisch unlösliche Säure keine große Neigung zur Dissoziation zeigt. Das gefällte Gel der Zinnsäure wird nach Entfernung der überschüssigen Säure wegen ungenügender Aufladung durch Dissoziation der SnO₃H₂ nicht wieder löslich sein. Auch dies trifft zu.

Zusatz von Schwermetallsalzen, z. B. Cu(NO₃)₂, bewirkt meist irreversible Fällungen. Der Niederschlag enthält eine kleine Menge des fällenden Kations, die sich nicht herauswaschen läßt, und ist in reinem Wasser nicht mehr löslich, weil die betreffenden Stannate praktisch unlöslich sind². Nach folgendem Formelbild erklärt sich dies Verhalten:



Soweit nicht weitere Adsorption des fällenden Salzes eintritt, müssen die dabei aufgenommenen Mengen Kation einander äquivalent sein.

Zweifelloos werden die Reaktionen komplizierter sein, als hier dargestellt ist, aber für einen ersten Überblick über ein umfangreiches und wenig übersichtliches Gebiet scheint mir die vorliegende Darstellung die beste zu sein.

61 c. Betrachtung des Verhaltens der Hydrosole.

a) Ultrafiltration. Werden Filter verwendet, die gewöhnliche Elektrolyte unverändert durchlassen, Kolloidteilchen aber zurückhalten (z. B. Kollodiummembranen), so müssen bei der Filtration der alkalipeptisierten kolloiden Zinnsäure nicht nur deren Ultramikronen mit den daran hängenden Anionen, sondern auch die ihnen äquivalenten Alkaliionen zurückgehalten werden,

¹ Die Wirkung der zugesetzten Alkalisalze kann auf Zurückdrängen der Dissoziation, auf Ionenadsorption oder auch auf die noch unbekannten Ursachen zurückgeführt werden, welche dem „Aussalzen“ überhaupt zugrunde liegen: Änderung der Beziehungen des Lösungsmittels zum Gelösten.

² Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Adsorption des Anions an den Ultramikronen dieses immer geneigt macht, Niederschläge zu bilden, es also so verändert, daß es den Anschein hat, als ob die gebildeten Salze eine geringere Löslichkeit hätten als die entsprechenden freien.

während überschüssige Elektrolyte, wie KOH, K_2SnO_3 usw., die im Dispersionsmittel kristalloid gelöst sind, dasselbe passieren müssen.

Das Filtrat wird also nur den nicht sorbierten Anteil der Elektrolyte enthalten, der sorbierte jedoch bleibt, gleichgültig, ob er im Sinne obiger Formeln dissoziiert ist oder nicht, beim Kolloid. Dieser Anteil ist aber ein notwendiger Bestandteil des Hydrosols; entfernt man ihn (etwa durch Dialyse)¹, so koaguliert das Kolloid.

Duclaux, der das Verhalten beim Eisenoxyd, Ferrocyan kupfer usw. eingehend studiert hat, nennt, wie schon Kap. 59 ausgeführt, die Ultramikronen samt sorbierten Molekülen und ihren Dissoziationsprodukten die „Mizelle“, während das sie umgebende Medium von ihm „intermizellare Flüssigkeit“ genannt wird. Neuere Untersuchungen an der Zinnsäure sind von *E. Heinz*, *Franz*, insbesondere von *Varga* und später von *Wintgen* und Mitarbeitern durchgeführt worden (III. Aufl., Kap. 73).

b) Leitfähigkeit. Bezüglich der Leitfähigkeit der kolloiden Lösung und ihres Filtrats läßt sich folgendes voraussagen:

1. Ist die Ionenkonzentration der intermizellaren Flüssigkeit groß gegen die der Mizelle, so wird die Ultrafiltration die Leitfähigkeit kaum beeinflussen, d. h. das Filtrat wird annähernd dieselbe Leitfähigkeit besitzen wie der Filterinhalt. Tatsächlich sind solche Fälle von *Malfitano* beobachtet worden (siehe Kolloides Eisenoxyd, III. Aufl., Kap. 85).

2. Ist dagegen die Ionenkonzentration der intermizellaren Flüssigkeit eine relativ geringe, so wird die Leitfähigkeit des Filtrats geringer sein als die des Filterinhalts, und dieser wird mit zunehmender Konzentration an Leitfähigkeit zunehmen, da sowohl die elektrisch geladenen Ultramikronen wie auch die zugehörigen, entgegengesetzt geladenen Ionen sich am Elektrizitäts transport beteiligen. *Duclaux* hat Zunahme der Leitfähigkeit des Filterinhalts bei der Filtration von kolloidem Eisenoxyd beobachtet.

c) Osmotischer Druck. Der Filterinhalt muß osmotischen Druck gegen das Filtrat besitzen. Nach den Ausführungen S. 135 üben nicht nur die gelösten Moleküle, sondern auch größere, sogar suspendierte Teilchen nach Maßgabe ihrer Anzahl pro Volumeneinheit osmotischen Druck gegen das reine Lösungsmittel aus. Dabei verhält sich jedes Teilchen wie ein Molekül.

Im vorliegenden Falle werden nicht nur die Aggregate $[SnO_2]SnO_4$ am Drucke sich beteiligen, sondern auch teilweise die zur Mizelle gehörigen (zur Neutralisation der elektrischen Ladungen erforderlichen, den adsorbierten Anionen äquivalenten) Kationen K^+ . Der osmotische Druck würde der Gesamtzahl der in der Volumeneinheit vorhandenen osmotisch wirksamen Teilchen entsprechen², wenn nicht gewisse Komplikationen durch die Verteilung der intermizellaren Elektrolyte zwischen Filterinhalt und Filtrat hinzukämen (vgl. Kap. 69 u. 70). Im allgemeinen wird dieser Einfluß gering sein, wenn die molare Konzentration der intermizellaren Elektrolyte (die in das Filtrat gehen) gering ist im Vergleich zu der des Kolloids.

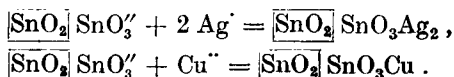
¹ Bezüglich der Hydrolyse, die mit der Dialyse Hand in Hand geht, vgl. Kap. 69.

² Ob das Kaliumion der elektrischen Doppelschicht stets wie ein Molekül wirkt oder (durch elektrostatische Kräfte an die unmittelbare Nähe des amikroskopischen Teilchens gebunden) am Zustandekommen des osmotischen Drucks sich nicht beteiligt, ist noch nicht entschieden.

d) Verhalten bei der Elektrolyse. Bei der Elektrolyse muß das Mizellion $[\text{SnO}_2]\text{SnO}_3'$ zur Anode wandern und sich dort unter Entladung ausscheiden, die Kationen müssen dagegen zur Kathode wandern, wo sie unter Entladung und Wasserstoffentwicklung Alkali bilden. Das ist tatsächlich der Fall¹.

Interessant ist das Verhalten bei zwischengeschalteter Pergamentmembran. Ultramikronen vermögen diese nicht zu durchdringen und entladensich daselbst unter Gelbildung. Man kann hier annehmen, daß das adsorbierte Anion aus dem Adsorptionsverbande herausgelöst wird, für sich allein die Membran durchdringt und sich an der weiteren Stromleitung beteiligt oder daß die Entladung durch Aufnahme entgegenwandernder Kationen (etwa H^+ bei Wasser als Anodenflüssigkeit) erfolgt. Die nähere Untersuchung dieser Vorgänge wird einigen Aufschluß über die tatsächlichen Verhältnisse geben.

e) Äquivalenz. Die Kap. 51 erwähnte Äquivalenz der bei der Elektrolytfällung in den Niederschlag aufgenommenen Ionen läßt sich ohne weiteres erklären. Die aufgenommenen Ionen dienen zur Neutralisation der elektrischen Ladungen der adsorbierten Anionen und müssen daher einander äquivalent sein, wenn man gleiche Mengen eines bestimmten Hydrosols mit verschiedenen entgegengesetzt geladenen Ionen fällt. Zur Veranschaulichung der bei einem Einzelteilchen in Betracht kommenden Vorgänge diene folgendes Schema:



Die zur Neutralisation der Stannationen eines bestimmten Einzelteilchens (und ebenso die von n Einzelteilchen) erforderlichen Mengen von Cu^{++} und Ag^+ sind einander äquivalent².

Ebenso leicht erklärt sich die Äquivalenz bei der Substitution eines fällenden Ions durch ein anderes.

61 d. Peptisation der Zinnsäure durch Salzsäure.

Nicht nur die Alkali-peptisation der kolloiden Zinnsäure, sondern auch die durch Säuren läßt sich auf Grund obiger Annahme erklären. Bekanntlich hat die Metazinnsäure die Eigenschaft, in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure unlöslich zu sein, beim Verdünnen des Gemisches aber sich zu lösen und dabei eine trübe Flüssigkeit von kolloiden Eigenschaften zu bilden. Diese Reaktion ist aus der analytischen Chemie wohlbekannt.

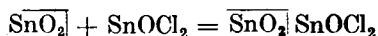
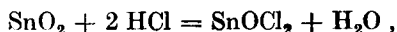
Die konzentrierte Säure wird zweifellos Zinnchlorid und Stannioxychlorid bilden. Nehmen wir an, daß letzteres (etwa SnOCl_2) gebildet und von den Ultramikronen der Metazinnsäure weitgehend adsorbiert werde, so ist die Peptisation beim Verdünnen zurückzuführen auf Dissoziation dieses Salzes, wobei das Kation des Oxychlorides (etwa SnO^+)³ an den Ultramikronen

¹ Da aber die Amikronen der Zinnsäure als Polyonen auch Kalium eingeschlossen enthalten, wandert ein Teil des Alkalis zur Anode (Kap. 65).

² Tatsächlich sind die Verhältnisse komplizierter, worauf nach Besprechung der Zusammensetzung der Mizelle zurückzukommen sein wird.

³ Es handelt sich hier um willkürlich gewählte Formeln, die nur zur Erläuterung dienen sollen.

adsorbiert bleibt und ihnen positive Ladung erteilt. Bildlich würde sich der Vorgang so darstellen lassen:



(Adsorption des Oxychlorids) (Submikron der Zinnsäure mit Oxychlorid, neutral)

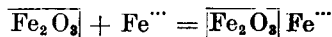


Dissoziation des Oxychlorids unter
Bildung einer kolloiden Lösung von Metazinnsäure.

61 e. Peptisation anderer Kolloide.

Auf ähnliche Weise läßt sich die Peptisation der meisten Oxyde, Sulfide und Salze erklären. Die des Ferrioxhydrogels z. B. tritt nach *Graham* ein durch Behandeln des Eisenoxhydrogels („Ferrihydroxyd“) mit Ferrichlorid.

Man kann hier die Adsorption der Ferriionen an den Ultramikronen des Eisenoxhydrogels annehmen; sie erteilen diesen positive elektrische Ladung:



Ultramikroskopisches Teilchen
des Eisenoxhydrogels [eventuell
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$] samt Wasserhülle.

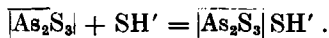
Ultramikron der
kolloiden Lösung,
positiv geladen.

Oder man kann die Bildung irgendeines Oxychlorids (z. B. $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$) annehmen, dessen Kation den Ultramikronen des Gels positive Ladung erteilt.

Alle wesentlichen Eigenschaften des Hydrosols erklären sich unter dieser Annahme. (s. Kolloides Eisenoxhyd, III. Aufl.).

Die Peptisation des Thoriumoxyds wird von *Kohlschütter* in analoger Weise erklärt.

Arsensulfid wie viele andere Sulfide werden peptisiert durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Man kann hier vermuten, daß die Anionen des Schwefelwasserstoffs SH' den Teilchen die negative Ladung erteilen:



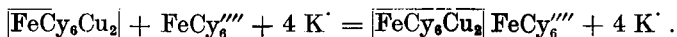
Bei Arsensulfid könnten aber auch Anionen der sulfarsenigen Säure an der Teilchenoberfläche gebildet und festgehalten werden¹. Auch ist die Bildung von dissoziierenden Hydrosulfiden nicht ausgeschlossen. Vorläufig ist darüber nicht zu entscheiden, zweifellos ist aber der Aufnahme von Anionen bei der Peptisation (oder der Ionisierung der Teilchenoberfläche, S. 177) die negative elektrische Ladung der Ultramikronen des Hydrosols zuzuschreiben.

Die künftige Kolloidchemie wird sich jedenfalls mit der Feststellung der von den Ultramikronen aufgenommenen Ionen zu beschäftigen haben.

Kolloide Salze. Auch in vielen anderen Fällen erleichtern die Formelbilder, wie sie hier gebracht werden, die Veranschaulichung der Vorgänge und der Reaktionen. Bei den kolloiden Salzen sollen noch einige Beispiele dafür

¹ Vgl. z. B. *Semmler*: Koll.-Zeitschr. 34, 209 bis 213 (1924).

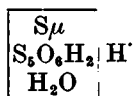
gegeben werden. Hier soll nur als Beispiel die Peptisation des Ferrocyan-kupfergels durch Ferrocyankalium veranschaulicht werden:



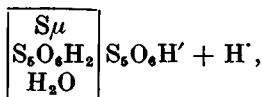
Das Ferrocyan kupfer nimmt Ferrocyanionen auf, wird dadurch negativ geladen und geht in kolloide Lösung.

Kolloider Schwefel. Sehr interessante Betrachtungen über Schwefel-hydrossole nach *Selmi* und *Raffo* („*Odénsche Sole*“) hat *H. Freundlich*¹ an-gestellt. Er macht darauf aufmerksam, daß bei den Reaktionen, die zur Ent-stehung dieser Sole führen, stets Pentathionsäure ($\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$) gebildet wird, und es gelang ihm, durch Betrachtung der Reaktionen höchstwahrscheinlich zu machen, daß diese Säure hier als stabilisierender Elektrolyt auftritt.

Freundlich kommt auf Grund seiner Untersuchung zu der folgenden Dar-stellung der *Odénschen* Mizelle:



In der hier gebrauchten Schreibweise wird das Symbol zweckmäßig etwa so darzustellen sein:



wobei angenommen wird, daß die Mizellen der betreffenden Sole sehr wasserreiche Sekundärteilchen sind mit eingeschlossener Pentathionsäure. Diese vermittelt offenbar, wie *Freundlich* hervorhebt, die Eigentümlichkeiten und ausgesprochene Hydrophilie der *Odénschen* Sole, indem die S_5 -Gruppen sich an die „Restvalenzen“ der S-Moleküle anlagern und die OH' -Gruppen die innige Beziehung mit dem Wasser herstellen werden.

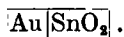
62. Peptisation von Kolloidverbindungen.

Nicht nur die Peptisation der einfachen kolloiden Oxyde, Sulfide usw. läßt sich in der gegebenen Weise erklären, sondern auch die von kolloiden Gemengen oder „Kolloidverbindungen“, als deren Repräsentant der *Cassiusche* Purpur angesehen werden kann.

Hier reicht die rein chemische Theorie, welche die genannten irreversiblen Hydrossole als Lösungen salzartiger Verbindungen von amphoteren Stoffen ansieht, nicht aus. Im *Cassiuschen* Purpur liegt eine Substanz vor, bei welcher Gold und Zinnsäure bei allen Reaktionen stets beisammen bleiben, solange der kolloide Charakter gewahrt bleibt, d. h. solange man *Cassiuschen* Purpur vor sich hat (vgl. *Cassiuscher* Purpur, III. Aufl., Kap. 79).

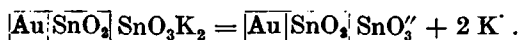
¹ *Freundlich*: Kapillarchemie, II. Aufl., S. 845ff.

Dies kann durch folgendes Bild veranschaulicht werden, das nur die Zusammengehörigkeit von Gold- und Zinnsäureultramikronen darstellen soll, nichts aber über Größe, Gestalt, Art der räumlichen Verteilung oder über die Mengenverhältnisse angeben will (man kann sich auch mehrere Zinnsäureultramikronen mit einem Goldteilchen vereinigt denken oder ein Sekundärteilchen, das aus vielen Gold- und Zinnsäureamikronen besteht):



Zusatz von Alkali bewirkt auch hier Peptisation unter negativer Aufladung der Teilchen, die man geradeso wie bei der Zinnsäure unter vorausgehender Stannatbildung erklären kann:

Vorgang bei der Verdünnung der Suspension (Solbildung):



Das Verhalten bei der Elektrolyse, bei Ultrafiltration, bei Fällungsreaktionen erklärt sich dann in gleicher Weise wie bei der Zinnsäure.

Obgleich der peptisierte *Cassius*sche Purpur sich ganz ähnlich verhält wie die Lösung eines hochmolekularen Komplexsalzes, kann er doch nicht als Salz einer Purpursäure angesehen werden, da das Gold darin seine elementare Natur bewahrt, und da er nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt ist (vgl. III. Aufl., Kap. 79).

63. Einfluß der Teilchenabstände und des Gelgefüges auf die Peptisation.

Bei Besprechung der Koagulation (Kap. 52 u. 54) ist ausgeführt worden, daß elektrisch geladene Kolloidteilchen sich abstoßen, unelektrische oder teilweise entladene sich dagegen anziehen. Das Gesetz der Abnahme dieser Anziehungskräfte mit der Entfernung ist vorläufig noch nicht feststellbar. Es ist aber anzunehmen, daß die Attraktion sehr stark mit der Entfernung abnimmt, wie überhaupt bei Kräften, die in der Kapillaritätslehre in Betracht kommen.

Dafür sprechen viele Tatsachen in der Kolloidchemie, so die irreversible Koagulation der Metallhydrosole, die bekanntlich einen sehr dichten, wasserarmen Niederschlag geben. Auf keinerlei Weise gelingt es, die einmal dicht vereinigten Metallteilchen wieder voneinander zu trennen; verhindert man aber die innige Berührung der einzelnen Metallteilchen, z. B. durch zwischengelagerte Kolloide (z. B. kolloide Kieselsäure, Zinnsäure, bei *Cassius*schem Purpur), so läßt sich durch nachträgliche Aufladung die Trennung trotz eingetretener Koagulation wieder durchführen.

In solchen Fällen, wenn also die Metallteilchen in einiger Entfernung voneinander gehalten werden, vermag die elektrische Ladung die Teilchenattraktion noch zu überwinden.

Das gleiche gilt von allen peptisierbaren Gelen, wie vom Gel der Zinnsäure, des Eisenoxyds, des Arsensulfids usw. Dieselben sind meist sehr wasserreich, und man darf annehmen, daß ihre Amikronen in diesem Zustande durch Wasserhüllen voneinander getrennt sind. Ladet man die Gelteilchen genügend auf, so tritt Zerfall des Gels ein, und zwar in der weiter oben beschriebenen Weise, indem der flockenartige Verband zunächst an den Stellen gelöst wird, wo er an sich schon gelockert war.

Trocknet man das Gel aber ein, so daß die Einzelteilchen zur Berührung kommen, dann ist die Peptisation mit verdünnten Lösungen von Alkali oder Säure überhaupt nicht mehr möglich¹, und man muß zu energischem chemischen Eingriff mit konzentrierten Reagentien schreiten, um auf dem Umwege über eine chemische Verbindung das Sol zurückzugewinnen.

In überraschender Weise dokumentiert sich der Einfluß des Teilchenabstandes bei sehr lockeren, leicht peptisierbaren Hydrogelen der Zinnsäure, z. B. bei dem von *Heinz*² untersuchten Gel, das sich mit Alkali noch peptisieren ließ bei einem Molekularverhältnis 200 SnO_2 zu $1 \text{ K}_2\text{O}$. *Heinz* fand, daß dieses Gel nach einmaligem Absaugen (wobei es einen Teil seines Wassergehalts verlor) nicht mehr mit stark verdünnter Kalilauge peptisierbar war. Näher ist dies Verhalten von *Glaxelli* untersucht worden. (Ausführlicheres darüber s. III. Aufl., Kap. 72).

Alle diese Versuche, ferner auch die Tatsache, daß die Gele beim Eintrocknen immer fester werden, u. a. m. geben Belege für die von vornherein plausible Annahme, daß die Attraktionskräfte mit abnehmender Entfernung stark zunehmen.

Wie erwähnt, ist die Peptisation der trockenen Gele mit stark verdünnten Laugen und Säuren meist nicht durchführbar; immerhin gibt es einige Gele, deren Teilchen einen verhältnismäßig geringfügigen Zusammenhang haben, so daß sie sich noch peptisieren lassen; die Konzentration der Peptisationsmittel muß aber in solchen Fällen bedeutend höher gewählt werden als im Fall der nassen Gele.

Trockene Metazinnssäure läßt sich peptisieren trotz ihres pulverigen Aussehens sowohl durch Säure wie durch Lauge, ohne daß die Natur der Primärteilchen dadurch wesentlich geändert würde; man muß aber meistens einen bedeutenden Überschuß der Peptisationsmittel anwenden.

Ein anderes Beispiel der Peptisierbarkeit einer trockenen und sogar wasserfreien Substanz haben *Kohlschütter* und *Frei* in einer interessanten Untersuchung³ näher studiert. Sie zeigen bei Thoriumoxyd, daß hier der Zerfall gleichfalls durch Aufladung der aus dem Oxalat gebildeten Thoriumoxyd-ultramikronen erfolgt, und daß das Anätzen hierbei viel weniger in Betracht kommt als die Aufladung. Das Oxyd wird um so schwerer peptisierbar, je fester seine Teilchen infolge Glühens aneinanderhaften.

64. Übergänge zwischen Elektrolytlösungen und irreversiblen Hydrosolen.

Zwischen Elektrolytlösungen und irreversiblen Hydrosolen bestehen zahlreiche Übergänge, so daß es kaum möglich ist, eine scharfe Grenze zwischen beiden Arten disperser Systeme zu ziehen.

Betrachten wir eine wässrige Lösung von Eisenchlorid, die allmählich verdünnt werde. Bei der vollständigen Hydrolyse dieses Salzes in weitgehender

¹ Vgl. Zur Erkenntnis der Kolloide S. 177 und 178. Jena 1905.

² *E. Heinz*: Inaug.-Dissert. Göttingen 1914 und Referat *Zsigmondy*: Zeitschr. f. anorg. Chem. 89, 213 (1914).

³ *Kohlschütter* und *Frei*: Zeitschr. f. Elektrochem. 1916, S. 145. S. auch III. Aufl. Kap. 82.

Verdünnung erhält man bekanntlich einen braungelben Niederschlag, Ferrihydroxyd oder das Gel des Eisenoxyds. Es ist noch nicht mit Sicherheit entschieden, ob derselbe aus Hydraten des Eisenoxyds oder aus Amikronen von Fe_2O_3 besteht, die durch Wasserhüllen voneinander getrennt sind. Wir wollen mit *van Bemmelen* der Einfachheit halber von kolloidem Eisenoxyd sprechen, ohne dabei die Wahrscheinlichkeit der Bildung von kolloiden Hydraten irgendwie in Abrede zu stellen.

Auch in konzentrierteren Lösungen wird das Endprodukt der Hydrolyse, Eisenoxyd (oder ein Hydrat desselben), gebildet werden, neben verschiedenen noch nicht näher bekannten Ferrioxychloriden, die ihrerseits der elektrolitischen Dissoziation und der Hydrolyse unterliegen werden.

Die Amikronen des Eisenoxyds finden demnach reichlich Kationen vor, die ihnen erfahrungsgemäß positive Ladung erteilen; die Teilchen vereinigen sich nicht, sondern bleiben in der Lösung. Bei allmählich gesteigerter Verdünnung wird immer mehr Eisenoxyd gebildet, das sich entweder an den vorhandenen Amikronen ablagert, ihre Masse vergrößernd, oder zur Entstehung neuer Amikronen Veranlassung gibt, die gleichfalls durch Ionenadsorption Ladung erhalten.

Bei genügend großer Verdünnung wird der größte Teil der vorhandenen Kationen des Eisenchlorids (Ferriionen wie die der Oxychloride) mit den Oxydteilchen vereinigt sein (Hydrosol des Eisenoxyds), und weitere Verdünnung (oder Zusatz von Alkali) bewirkt dann deren Entladung unter Aufnahme von Hydroxylionen (Gelbildung). Ganz Ähnliches tritt bei der Dialyse einer Lösung von Eisenchlorid oder -nitrat ein.

Schon *Vorländer*¹ konnte die Hydrolyse des Ferrisulfats ultramikroskopisch verfolgen. *Bachmann*² hat dann gezeigt, daß man im Immersionsultramikroskop auch in Ferrichloridlösungen ein Gewimmel sehr lichtschwacher Submikronen des gebildeten Eisenoxydsols beobachten kann.

Bei höherer Temperatur ist die Hydrolyse viel weiter fortgeschritten: man erhält Hydrolyse bereits in höheren Konzentrationen (Braunfärbung der Lösungen von Ferrinitrat beim Erwärmen). Längeres Kochen bewirkt bei Ferriacetat fast vollständige Hydrolyse. Hierbei sind die Bedingungen für die Entstehung größerer Teilchen gegeben: die Amikronen wachsen ins submikroskopische Gebiet hinein; die Hydrosole erscheinen stark getrübt (kolloides Metaeisenoxyd). Die Submikronen haben in solchen Fällen, wie *Cotton* und *Mouton* gezeigt haben, krystallinischen Charakter (vgl. kolloides Eisenoxyd, III. Aufl., Kap. 87).

65. Zusammensetzung der Mizellen.

Die Bestimmung des Elektroäquivalents der Mizellionen (Kap. 60) ermöglicht auch über ihre Zusammensetzung näheres zu erfahren. Als Beispiel, wie dabei vorgegangen wird, sei wieder die mit Alkali peptisierte Zinnsäure

¹ D. *Vorländer*: Ber. **46**, 190 (1913).

² W. *Bachmann*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **100**, 83 (1917).

herangezogen. Die Untersuchung des Gels der Zinnsäure durch *Varga* hat z. B. zu dem Ergebnis geführt, daß von der durch das Sol gesandten Elektrizitätsmenge 71 Proz. von der Mizelle transportiert wird und daß von diesen 29 Proz. auf die Mizellionen und 42 Proz. auf die Kaliumionen entfallen.

Das Elektroäquivalent A des Zinnoxys eines bestimmten Sols (Sol 50) wurde zu 158 ermittelt, d. h., einem Grammatom der von den Teilchen abdissoziierten Kaliumionen entsprechen 158 Mol SnO_2 , die zur Anode wandern. Da im ganzen aber im Sol 50 auf 25 Mol SnO_2 1 Grammatom Kalium vorhanden sind (oder auf 1 Mol SnO_2 $\frac{1}{25}$ gr-Atom), so entsprechen 158 Mol SnO_2 im ganzen $\frac{158}{25} = 6,32$ gr-Atom Kalium, wovon 1 Grammatom abdissoziiert ist. Da die intermizellare Flüssigkeit keine merklichen Kaliummengen enthält, so gehört der Rest, nämlich 5,32 Grammatom oder 84 Proz. des Gesamtkaliums zu den Mizellionen und wird kurz als in den Mizellionen eingeschlossenes Kalium bezeichnet. Dieser Wert wurde zuerst von *Varga* in seiner grundlegenden Arbeit berechnet¹.

Wenn 84 Proz. des Kaliums in den Mizellionen eingeschlossen und nur 16 Proz. als Ionen davon abdissoziiert sind, so ist zu erwarten, daß bei der elektrolytischen Überführung das Kalium nicht wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse von Kaliumsalzen an der Kathode, sondern an der Anode angereichert wird², und das ist nach Versuchen von *Littmann* tatsächlich der Fall.

Dies ermöglicht eine, wenn auch wegen der Schwierigkeiten der Bestimmung sehr kleiner Kaliummengen nicht sehr genaue, aber unabhängige Methode zur Ermittlung des eingeschlossenen Kaliums (der E -Werte). *R. Wintgen*³ teilte Formeln zur Berechnung derselben sowohl aus der Überführung wie aus Leitfähigkeitsmessungen mit, und erhielt nach der in Kap. 60 beschriebenen Methode die in folgender Tabelle enthaltenen Werte für das Elektroäquivalentgewicht (A_L aus der Leitfähigkeit, A_U aus der Überführung) und für das pro Äquivalent eingeschlossene Kalium (E in Grammatomen [aus A mittel berechnet]).

Tabelle 18.

Sol-Nr.	Zusammensetz. des Sols Mol. SnO_2 : Mol. KOH	A_L	A_U	A mittel	E	Beobachter
25	12,5 : 3	65,0	63,8	64,4	4,15	<i>Varga</i>
50	25 : 1	161	182	168,4	5,74	<i>Littmann</i>
50	25 : 1	165,1	165			
100	50 : 1	613	592	603	11,05	<i>Varga</i>

¹ Die obigen Angaben dienen zur Erläuterung der Molarverhältnisse und sind der Übersichtlichkeit halber in Molen angegeben. 158 Grammoleküle Zinnsäure entsprechen etwa 5 cbm eines Hydrosols mit rund 0,5% SnO_2 . Wollte man also die Äquivalente, welche in 1 Liter enthalten sind, berechnen, so müßte man durch etwa 5000 dividieren.

² falls keine zu große Differenz in den Wanderungsgeschwindigkeiten von Mizellion und Kaliumion besteht.

³ *R. Wintgen*: Zeitschr. f. physik. Chem. **103**, 250 bis 258 (1922); *R. Wintgen* und *M. Biltz* ib. **107**, 414 (1923).

Aus dem zur Anode gewanderten Kalium berechnete *Wintgen* die E -Werte für Sol 50 zu 4 bis 5, also in genügender Übereinstimmung mit den indirekt gefundenen.

Positive kolloide Oxyde.

Auch auf positive kolloide Oxyde lassen sich die in den Kap. 60 und 65 erwähnten Methoden anwenden. Bei kolloidem Eisenoxyd kommt jedoch der intermizellare Elektrolyt (hier meist HCl) schon sehr bemerkbar in Betracht und erfordert Berücksichtigung bei der Berechnung der E -Werte.

Sind im Liter Eisenoxydsol im ganzen m_1 Mole Fe_2O_3 und m_2 Grammatome Chlor (ionisiert oder gebunden) enthalten und ist die Chlorkonzentration in der intermizellaren Flüssigkeit (d. h. in dem durch Ultrafiltration von der Mizelle abtrennbaren Dispersionsmittel) gleich $[Cl_i]$, dann entfallen auf Ae Mole Eisenoxyd:

$$\frac{m_2 - [Cl_i] Ae}{m_1}$$

Grammatome Chlor; von diesen ist eines abdissoziiert, der Rest also zum Mizellion gehörig, also:

$$E = \frac{m_2 - [Cl_i] Ae}{m_1} - 1.$$

In der die Werte von 17 Eisenoxydsolen enthaltenden Tabelle von *Wintgen* und *Biltz* (l. c.) sind die Ae - und E -Werte mit anderen Werten übersichtlich zusammengestellt. Daraus ist zu entnehmen, daß der größte Teil des Chlors (70 bis 90 Proz.) eingeschlossen, 4 bis 10 Proz. (ausnahmsweise auch mehr) zur Mizelle gehörig abdissoziiert, und daß meist etwa 1 bis 3 Proz. intermizellares Chlor vorhanden sind. Die hier besonders auffällig zutage tretende Sorption des Peptisationsmittels in den Solteilchen bedingt zweifellos die Schwierigkeit bei der Reinigung des Eisenoxydsols durch Dialyse. Um eine nähere Vorstellung über die tatsächlichen Verhältnisse zu erhalten, müssen wir uns vor Augen halten, daß in ein und demselben Sol die Mizellionen sehr verschiedene Größe besitzen können, und daß sie sehr reichlich Wasser enthalten, das nur zum kleinen Teil als Hydratwasser gebunden ist; es ist daher eine exakte quantitative Wiedergabe der Zusammensetzung der Mizellen oder der Kolloidteilchen durch eine Formel nicht durchführbar; man müßte je nach der verschiedenen Masse der Einzelteilchen in einem Sol sehr verschiedene Formeln aufstellen. Der verschiedenen Größe der Teilchen entsprechend wird auch die Wertigkeit der Mizellionen Schwankungen unterworfen sein, sie ist aber nach allem, was wir wissen, sehr groß im Vergleich zu der Wertigkeit der Elektrolytionen. Bei zwei bestimmten Eisenoxydhydrosolen konnten *Wintgen* und *Biltz* die Teilchenzahl im Immersionsultramikroskop bestimmen und daraus die Wertigkeit¹ zu annähernd sechs- bis zehntausend ermitteln. Die sichtbaren Einzelteilchen sind recht groß, sie enthalten mehrere hunderttausend Atome Eisen.

¹ Man erhält sie durch Division: $\frac{\text{Moleküle } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ der Mizelle}}{\text{Moleküle } \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ welche eine Ladung tragen}}.$

Unter der idealisierenden Annahme, daß die Mizellen des gealterten Eisenoxydhydrosols 0 alle untereinander gleich sind, und unter Zugrundelegung der durch die Versuche gefundenen Zahlenwerte konnte *Wintgen*¹ die mittlere Zusammensetzung der Mizellen dieses Sols durch das Symbol²



zum Ausdruck bringen, wobei das in der Mizelle eventuell enthaltene Eisenhydroxyd als Oxyd und das darin vorhandene Cl der Einfachheit halber als HCl dargestellt wurde; dabei ist als aufladendes Ion das Kation eines Oxychlorids FeOCl angenommen.

Im Anschluß an die in diesem Buche gebrauchten Symbole könnte man die ungefähre mittlere Zusammensetzung der Mizellen unter Berücksichtigung des oben Gesagten und mit einer den Fehlerquellen der Methoden angepaßten Genauigkeit durch folgendes Symbol wiedergeben, worin die chemischen Zeichen ebenfalls Moleküle (und nicht Mole) darstellen³.



Die Bedeutung dieses Symbols würde die sein, daß die Zusammensetzung der Mizellen des betreffenden Sols mehr oder weniger um den darin angegebenen annähernden Mittelwert schwanken. Dabei müßte man sich noch vor Augen halten, daß das y weit größer ist als die übrigen Zahlen, da das Wasser den Hauptbestandteil der Mizelle ausmacht, daß das Wasser zum Teil an Fe_2O_3 als Hydratwasser gebunden sein kann, und daß das in der Mizelle enthaltene Chlor nur zum kleinen Teil, als HCl vorhanden, größtenteils durch Sorption an das Eisenoxyd gebunden ist⁴. Nur ein Teil des Chlorwasserstoffs kann in dem Mizellwasser frei beweglich in Diffusionsgleichgewicht mit dem des Dispersionsmittels stehen.

Die vollständige Trennung des Eisenoxyds vom Mizellwasser ist mit Absicht durchgeführt worden, und erscheint sehr zweckmäßig; man hätte auch statt 750 000 Fe_2O_3 schreiben können 1 500 000 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder 750 000 $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ usw., aber damit eine bestimmte Annahme über die chemische Zusammensetzung des Mizellinhalts festgelegt, die noch verfrüht sein würde. Es ist vielmehr nicht unwahrscheinlich, daß die dreiviertel Millionen im Sekundärteilchen vorhandenen Eisenoxydmoleküle als Primärteilchen enthalten sind, die sowohl Anhydrid sein, wie verschiedenen Hydratstufen angehören können.

Auch wird ein kleiner Teil des im Mizellion enthaltenen Eisens als Ferriion, ein etwas größerer als Ferrioxychlorid vorhanden sein.

Sehen wir von derartigen rein chemischen Fragen ab, so müssen wir anerkennen, daß durch die nähere Untersuchung der elektrolytähnlichen kolloiden

¹ Siehe *Wintgen* und *Löwenthal*: l. c. nach Versuchen von *M. Biltz*.

² worin die chemischen Zeichen Moleküle darstellen.

³ Die Zahlen, welche im Rechteck stehen, sind durch Ausmultiplizieren des Klammerausdrucks und Abrundung aus dem *Wintgenschen* Ausdruck gewonnen.

⁴ Die Art der Bindung kann man sich etwa so vorstellen, wie sie in Kap. 30a, III. veranschaulicht ist.

Oxyde unsere Kenntnis dieser Systeme sich bedeutend vertieft hat. Besonders durch die Arbeiten von *Wintgen* sind brauchbare Vorstellungen gefestigt und mancher Irrtum beseitigt worden.

Man erkennt bei Betrachtung des Symbols der Eisenoxymizellen von Sol O, welcher großer Abstand zwischen ihnen und den Lösungen gewöhnlicher basischer Salze oder der Komplexsalze besteht und wieviel Zwischenstufen im amikroskopischen Gebiet noch möglich sind. Auch die bedeutenden qualitativen Unterschiede zwischen den Eisenoxydhydrosolen und den ihnen in mancher Hinsicht nahestehenden Chromoxydhydrosolen werden dem Verständnis näher gebracht.

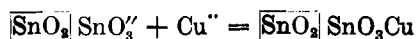
Zu einem Einblick in diese Verhältnisse hat eine Arbeit von *Wintgen* und *Löwenthal* geführt, worin u. a. gezeigt wird, daß die untersuchten Chromoxydhydrosole viel feinteiliger sind als die Eisenoxydsole, kleinere Λ_e -Werte besitzen, und daß die Chromoxydmizellen bei der Ultrafiltration¹ ihre Zusammensetzung gar nicht ändern, so daß man nach Verdünnen der durch Filtration gewonnenen halbfesten Masse ein Hydrosol mit gleichen Mizellen wieder herstellen kann. Die Bedeutung dieser Dinge für die Theorie der Chromgerbung ist in einer besonderen Abhandlung² mitgeteilt.

66. Fällungsreaktionen.

1. Reine Elektrolytfällung.

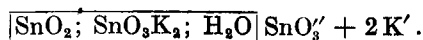
Schon Kap. 61, b und c wurde angedeutet, daß diejenigen Ionen, welche mit den aufladenden Ionen der Micelle unlösliche Niederschläge geben, in äquivalenten Mengen fällend wirken, in den Niederschlag gehen und nicht ausgewaschen werden können.

Die zur Veranschaulichung herangezogenen Reaktionen z. B.:



wurden der Einfachheit halber so dargestellt, als ob alle Stannationen aufladend wirken und an der Oberfläche des Mizellions sich befänden.

Die quantitative Untersuchung der Überführung hat jedoch ergeben, daß ein Teil des durch Reaktion des Peptisationsmittels (KOH) mit der Zinnsäure entstandenen Kaliumstannats (aktiver Anteil nach *Duclaux*) mit dem Mizellion zur Anode wandert, also zu diesem gehörig angesehen werden muß; man weiß ferner, daß die Micelle als Sekundärteilchen reichlich Wasser enthält. Beides kann durch Einschließen der betreffenden Formel in das Rechteck zum Ausdruck gebracht werden.



Es entsteht nun die Frage: Reagiert nur das außerhalb des Rechtecks befindliche Stannat mit fällenden Salzen oder auch das eingeschlossene oder allgemeinere: Reagieren nur die aufladenden Ionen oder sämtliche zur Micelle gehörigen Ionen?

¹ *Wintgen* und *Löwenthal*: l. c.

² *Wintgen* und *Löwenthal*: Koll.-Zeitschr. 34, 289 (1924).

Diese Frage wird verschieden beantwortet werden müssen, je nachdem die betreffenden Ionen dem Fällungsmittel zugänglich sind oder nicht.

Besteht das ultramikroskopische Teilchen der Mizelle aus krystallinen Primärteilchen (V_2O_5 , AgBr usw.) oder aus sehr dichten Sekundärteilchen, von den Eigenschaften einer semipermeablen Membran (Ferrocyan kupfer), dann wird der fällende Elektrolyt nicht oder nicht vollständig eindringen können und etwa darin enthaltene Ionen¹ werden der Reaktion unzugänglich sein.

Sind die Primärteilchen des Mizellions aber in diesem nur locker zusammengefügt, und halten sie den bei der Peptisation gebildeten Elektrolyten durch Adsorption fest, dann werden die fällenden Ionen zu den im Inneren der Flocken enthaltenen an der Oberfläche der Protone adsorbierten Elektrolyten gelangen können und mit ihnen in Reaktion treten.

Bei der Zinnsäure wissen wir schon lange, daß auch das im Innern des Mizellions befindliche Stannat mit Ca^{++} , Ba^{++} , H^+ , Cu^{++} usw. reagiert. Dies geht aus der von *Heinz* gefundenen Regel hervor, daß diese Ionen die Zinnsäure in äquivalenten Mengen fällen und dem zur Peptisation verwendeten KOH äquivalent sind.

Ähnliches ist auch bei Eisenoxyd der Fall, wie wir aus *Duclaux'* Versuchen wissen; hier sind die zur irreversiblen Koagulation erforderlichen Kationen der zur Peptisation verwandten Salzsäure äquivalent, obgleich der größte Teil des Chlors im Mizellion eingeschlossen ist (Kap. 65).

Drücken wir das Elektroäquivalentgewicht der Mizelle (s. Kap. 60) in Grammen des Anhydrids der zerteilten Substanz aus, und bezeichnen als chemisches Äquivalentgewicht der Mizelle diejenige Menge der zerteilten Substanz (gleichfalls in Gramm Anhydrid), welche gerade durch ein Gramm-Äquivalent des fällenden Ions² vollständig koaguliert wird, so sehen wir, daß bei Zinnsäure und Eisenoxyd das chemische Äquivalentgewicht bedeutend kleiner ist als das Elektroäquivalentgewicht, namentlich bei den grobteiligen, weniger Peptisationsmittel enthaltenden Solen³. Je feinteiliger die Sole, je mehr aufladende Elektrolyte im Verhältnis zum eingeschlossenen in der Mizelle enthalten sind, um so mehr nähern sich die Werte des chemischen und des elektrischen Äquivalents und um so elektrolytähnlicher werden die betreffenden Hydrosole. Bei echten Ionen fällt ja das elektrochemische mit dem chemischen Äquivalent zusammen.

2. Elektrolytfällung bei Gegenwart von überschüssigem Peptisationsmittel.

Etwas komplizierter werden die Verhältnisse, wenn die intermizellare Flüssigkeit noch Peptisationsmittel enthält, das bei der Peptisation nicht verbraucht wurde. Solche Fälle wurden von *Baumann*⁴ näher studiert.

¹ z. B. NH_4^+ als Verunreinigung im Vanadinpentoxyd, $(FeCy_6)^{4-}$ im Ferrocyan kupfer.

² Bei Zinnsäure H^+ , Ca^{++} , Cu^{++} usw., bei Eisenoxyd OH^+ , CO_3^{--} , SO_4^{--} usw.

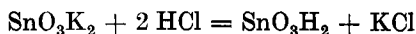
³ Weil bei diesen relativ mehr aktiver Elektrolyt eingeschlossen ist als bei feinteiligen.

⁴ *G. C. Baumann*: Inaug.-Dissert. Göttingen 1921; Jahresber. d. phil. Fakultät Göttingen 1921, S. 304.

Wir vergleichen z. B. Sol 50 der Zinnsäure (Molarverhältnis: $50 \text{ SnO}_2 : 1 \text{ K}_2\text{O}$ oder $25 \text{ SnO}_2 : 1 \text{ KOH}$)¹ mit Sol 10 (Molarverhältnis: $10 \text{ SnO}_2 : 1 \text{ K}_2\text{O}$ oder $5 \text{ SnO}_2 : 1 \text{ KOH}$). Dieses enthält im Dispersionsmittel noch freies Alkali, das nicht mit der Zinnsäure reagiert, bei jenem ist alles Alkali zur Peptisation verbraucht.

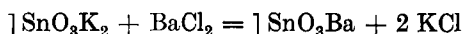
Für Sol 50 wird der Fall Kap. 66, 1., vorliegen, und der irreversibel fällende Elektrolyt wird die Zinnsäure in dem Kaliumgehalt äquivalenten Mengen vollständig ausflocken. Wie aber werden die Verhältnisse, wenn KOH im Dispersionsmittel vorhanden ist? Dann kommt es darauf an, ob das fällende Kation von dem intermizellaren Peptisationsmittel verbraucht wird oder nicht.

Fällen wir Sol 10 mit HCl, so wird H' durch das vorhandene OH' aufgebraucht ($\text{H}' + \text{OH}' = \text{H}_2\text{O}$), bis dieses ganz verschwindet¹; dann erst wird die Salzsäure entsprechend der Gleichung:



das Stannat angreifen. Die für beide Reaktionen verbrauchte Salzsäure ist dem Gesamtalkali äquivalent.

Bei Zusatz von BaCl_2 hingegen bleiben (trotz Gegenwart von OH') die Bariumionen in Lösung (Ba(OH)_2 ist wasserlöslich) und vermögen so sofort die Reaktion:



einzugehen. Hier wird also nur soviel Ba'' zur Fällung benötigt, als K' von der Zinnsäure bei der Peptisation aufgenommen wurde². Das gleiche gilt von anderen Erdalkalien. Bei Sol 50 ist also die zur Fällung benötigte Menge Erdalkalisalz der zugesetzten Alkalimenge äquivalent, weil diese bei der Peptisation ganz in Stannat verwandelt wurde¹, bei Sol 10 hingegen ist das Erdalkalium der von der Zinnsäure aufgenommenen Menge Alkali äquivalent, und der Überschuß des Peptisationsmittels bleibt ohne Einfluß auf die Reaktion.

Ähnliche Betrachtungen dürften allgemein gelten bezüglich der fallenden Kationen bei negativen Elektrolytkolloiden und bezüglich der Anionen bei positiven.

Um diese Verhältnisse zu studieren, ist es zweckmäßig, hydrophile Elektrolytkolloide zu verwenden, die erst dann koagulieren, wenn sie nahezu vollständig entladen sind. Bei lyophoben wie bei Metazinnsäure treten zuweilen schon teilweise Fällungen ein, ehe die Äquivalenz erreicht ist. Auch diese Dinge lassen sich leicht erklären, sind aber wegen ihrer geringeren Wichtigkeit hier nicht berücksichtigt.

3. Gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide.

Schon Kap. 57 ist bei Erklärung der *W. Biltz*schen Regel darauf hingewiesen worden, daß das Fällungsoptimum bei Mengenverhältnissen zu erwarten ist, bei welchen sich die elektrischen Ladungen gerade neutralisieren.

¹ Die Solnummern bedeuten die bei der Peptisation eingehaltenen Molarverhältnisse $\text{SnO}_2 : \text{K}_2\text{O}$.

² Das freie Alkali läßt sich durch Titration mit Phenolphthalein als Indikator feststellen.

Diese Erwartung ist von *Wintgen* und *Löwenthal*¹ in bester Weise bestätigt worden. Voraussetzung ist allerdings, daß nicht störende Einflüsse vorhanden sind. Wenn der intermizellare Elektrolyt des einen Kolloids selbst schon entladend auf das andere Kolloid wirkt oder mit dessen Peptisationsmittel reagiert², oder wenn ein Kolloid durch das andere bevorzugt adsorbiert wird³, dann werden Unregelmäßigkeiten auftreten.

Wintgen und *Löwenthal* fanden aber im kolloiden Chromoxyd bestimmter Herstellung ein Reagens, das mit Gelatine, kolloider Zinnsäure und wohl auch mit anderen die reine Kolloidfällung gibt, bei der das Fällungsoptimum mit der gegenseitigen Neutralisation der elektrischen Ladungen zusammenfällt, bei der also das Optimum der gegenseitigen Fällung gerade bei elektroäquivalenten Mengenverhältnissen der positiven und negativen Kolloide vorliegt.

Maßgebend ist hier nur das Elektroäquivalent der Gesamtmizelle, und das in der Mizelle eingeschlossene Peptisationsmittel ist für die Koagulation ohne Belang, da die Dimensionen der entladenden Mizelle ihr Eindringen in das Innere der zu entladenden Mizelle nicht gestatten, und da die Diffusion innerhalb der Mizelle befindlicher Molekeln oder Ionen und deren nachträgliche Reaktion mit den Mizellionen viel langsamer erfolgt als die Koagulation.

67. Elektrische Ladung bei kristallinen Primärteilchen, insbesondere bei kolloiden Salzen.

Wie man unter der Annahme der von *Fr. Haber*⁴ supponierten, aus der Oberfläche herausragenden Teilvalenzen die spezifische Aufladung von schwer löslichen Salzen durch Ionen bestimmter Art sachgemäß erklären kann, ist von *K. Fajans* und *K. v. Beckerath*⁵ gezeigt worden.

Es handelt sich um nähere Erklärung der vom Verfasser im Anschluß an *Lottermosers* grundlegende Versuche über Halogensilbersalz erörterte negative Aufladung der Halogensilber-Ultramikronen durch Halogenionen bei Überschuß von Alkalihalogeniden oder deren positive Aufladung durch Silberion bei Überschuß von Silbernitrat.

Betrachten wir die Oberfläche eines Bromsilberkrystals in Berührung mit seiner übersättigten Lösung: Das Wachstum der Krystalle erfolgt, indem abwechselnd Ag^+ und Br^- sich an die mit — und + bezeichneten Stellen des Gitters Fig. 30 anlegen.

Diese Ionen werden aber nur dem Raumgitterverband einverleibt, nachdem sie ihre Wasserhülle verloren haben. Füllen wir aber Bromsilber bei Gegenwart eines Überschusses von Bromkalium, so ist anzunehmen, daß die negativen Br^- -Ionen der Lösung an die positiven der Krystalloberfläche des Bromsilbers sich anlagern werden, wie das durch Fig. 31 veranschaulicht wird.

¹ *Wintgen* und *Löwenthal*: Zeitschr. f. physik. Chem. **109**, 391 (1924).

² z. B. in den Versuchen von *A. W. Thomas* und *L. Johnson*: Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2532 (1923), s. auch Fußnote 1.

³ Vgl. *Zsigmondy*: Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 231 (1924).

⁴ *Fr. Haber*: Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 521 (1914).

⁵ *K. Fajans* und *K. v. Beckerath*: Zeitschr. f. physik. Chem. **97**, 478 (1921).

Die angelagerten Ionen werden als dem Gitterverband angehörig gleichfalls ihre Wasserhüllen ganz oder teilweise verloren haben. Die zu den Bromionen gehörigen Kaliumionen (+) werden von den in das Gitter einbezogenen negativen Ionen angezogen, und zwar samt ihren Wasserhüllen, die (neben umgebendem H_2O) als Zwischenmedium der sich so ausbildenden *Helmholtz*-schen Doppelschicht fungieren.

Läßt man hingegen Bromsilber in Berührung mit Silbernitrat, so werden, wie Fig. 32 zeigt, die Silberionen auf der Gitteroberfläche festgehalten und bewirken positive Aufladung der Teilchen, während NO_3 den äußeren Teil der Doppelschicht bildet.

So wird nicht nur die negative Aufladung des Bromsilberteilchens durch Bromion (Fig. 31) und die positive durch Ag^+ (Fig. 32) in bestimmter Weise als bisher erklärt, sondern auch der Charakter der Doppelschicht.

Die adsorbierten Anionen gehören demnach dem Gitterverbande an, sind also festgelegt und (teilweise) „dehydratisiert“, während die zugehörigen K-Ionen frei beweglich und mit Wasserhüllen versehen sind (Fig. 31). (Silberionen würden sich sofort unter Entwässerung an das Gitter anlegen und die Teilchenladung aufheben; so erklärt sich die Endfällung.)

Diese Hypothese von *Fajans* kann zur Erklärung einer ganzen Reihe von anderen Erscheinungen herangezogen werden. Sie ist allgemein benutzbar zur Erklärung der Aufladung und Solbildung von schwerlöslichen kolloiden Salzen bei Gegenwart eines Überschusses derjenigen Ionen, aus welchen das Salz besteht, erklärt aber nicht die Aufladung von Gold in Wasser, von Öltröpfchen durch Spuren von KCl, von Zinnsäure und Kieselsäure durch KOH usw., die alle, wenn man die Vorgänge so eingehend behandelt, besonders erklärt werden müssten.

Diese Hypothese steht, wenn man die Forderung der Allgemeingültigkeit nicht verlangt, auch nicht im Widerspruch mit der *Freundlich*schen Annahme¹, daß der innere Teil der Doppelschicht selbst nicht unmittelbar an der Teilchenoberfläche, sondern in der Flüssigkeitsschicht liegt; für die verschiedenen Fälle der elektrischen Ladung und Entladung sind eben verschiedene Hypothesen erforderlich, falls man Einzelheiten erklären will.

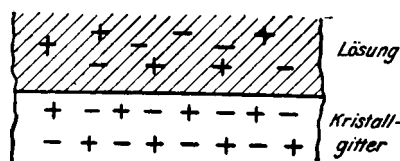


Fig. 30.

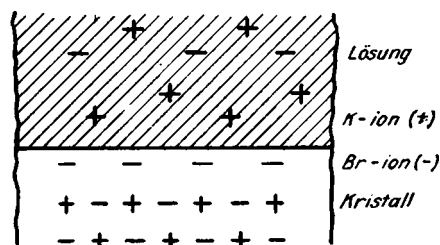


Fig. 31.

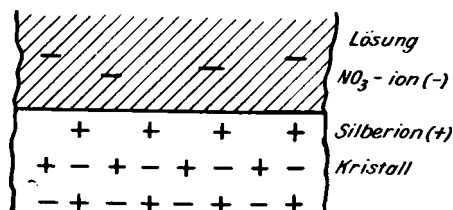


Fig. 32.

¹ *Freundlich*: Kapillarchemie.

So wird die Aufladung von Eisenoxydgel durch HCl, der Zinnsäure durch Alkalien besser unter chemischen Gesichtspunkten erklärt (Kap. 61a) als unter der Annahme von Gittervalenzen.

Dagegen scheint die Erklärung der Entladung der Ultramikronen unter Annahme einer „Dehydratation“ der entladenden Ionen eine allgemeinere Bedeutung zu haben; wird ja die Auflösung eines Salzes in Wasser jetzt mit „Hydratation“, d. h. auf Ausbildung von polarisierten Wasserhüllen¹ in Zusammenhang gebracht, die die Gitterenergie unter Umständen zu überwinden vermag. Umgekehrt würde „Dehydratation“ eintreten müssen, wenn praktisch unlösliche Salze aus Ionen gebildet würden. Diese „Dehydratation“, d. h. die Beseitigung der durch Dipolwirkung bedingten Wasserhülle, kann aber vielleicht schon eintreten, ehe die Moleküle des praktisch unlöslichen Neutralsalzes in ein Raumgitter eingeordnet sind, und vielleicht hängt hiermit die Schwerlöslichkeit solcher Salze zusammen.

68. Physikalische Theorien.

In Abschnitt E ist gezeigt worden, wie man unter chemischen Gesichtspunkten das elektrische Verhalten von Hydrosolen erklären kann. Zu diesen Betrachtungen sind leicht peptisierbare Kolloide herangezogen worden, die bei Zunahme des Peptisationsmittels sich zuweilen in echte Elektrolytlösungen verwandeln lassen, und die selbst schon viele Eigenschaften von Elektrolytkolloiden aufweisen, daher auch als elektrolytähnliche oder kurz als Elektrolytkolloide bezeichnet werden können. Bei ihnen treten vorzugsweise Eigenschaften bestimmter Ionen (die der Mizelle die Ladung erteilen) in Erscheinung.

Eine große Gruppe von irresolublen Kolloiden mehr hydrophoben Charakters lassen aber keinerlei spezifische Ionenreaktionen erkennen; sie zeigen vielmehr gegenüber Elektrolyten ein recht gut übereinstimmendes Verhalten, obgleich ihre Teilchen sehr verschiedenen Elementen oder Gruppen von chemischen Verbindungen angehören. Hierher wären zu zählen die schutzkolloidfreien Metallhydrosole, viele Sulfide und einige Salze (wie AgJ, AgBr u. a.), ihnen schließen sich an die Tonsuspensionen.

Die Erklärung des Ursprungs ihrer elektrischen Ladung durch bestimmte Ionen ist bisher nur in einzelnen Fällen gelungen (z. B. AgJ, Kap. 67).

Die übrigen, wie diese fast alle negativ geladen, zeigen gegenüber fällenden Elektrolyten in der Regel ein recht übereinstimmendes Verhalten, das darauf hindeutet, daß entweder Elektronen oder Anionen die Ladung bewirken, deren spezifische Reaktionen sich indes kaum bemerkbar machen, so daß der spezifische Ionencharakter gegenüber der Lyophobie der Sole ganz zurücktritt.

Hier ist ein gemeinsames Merkmal, das Koagulationsbestreben der entladenen Teilchen, deren Erklärung Kap. 54 gegeben ist, derart überwiegend, und die Fällungsreaktionen bestimmend, daß die Natur der aufladenden Ionen demgegenüber nicht in Betracht kommt; es ist für die Koagulation der eben genannten lyophoben Kolloide ziemlich gleichgültig, welche Ionen aufladend,

¹ Vgl. Kap. 33 und W. Kossel: Ann. d. Phys. **49**, 314 (1916); K. Fajans: Verhandl. d. deutsch. physik. Ges. **21**, 713 (1919); M. Born: Zeitschr. f. Physik **1**, 45, 221 (1920).

welche entladend wirken, und für die Unterschiede des Fällungsvermögens zwischen den einzelnen Ionen kommen, falls chemische Reaktion nicht eintritt, weniger ihre chemischen Eigenschaften, als ihre Wertigkeit und Adsorbierbarkeit in Betracht.

Alle diese Umstände führen beinahe notwendig zu einer Bevorzugung einer Erklärung auf physikalischer Grundlage.

Annähernd gilt für die Elektrolytfällung dieser Sole die Wertigkeitsregel, die allerdings durch spezifische Eigentümlichkeiten der Ionen oft stark überlagert wird, so z. B. durch die Adsorbierbarkeit (Kap. 56) und zuweilen, wenn auch weniger ausgesprochen (bei gleichwertigen Ionen) durch eine Eigenschaft, die der Wanderungsgeschwindigkeit parallel geht.

Diese Hydrosole, vor allem ihr bis zu einem gewissen Grade übereinstimmendes Verhalten gegen Elektrolyte usw., sind früher hauptsächlich eingehend studiert worden.

Von den Theorien, welche zur Erklärung der Elektrolytkoagulation hydrophober Sole herangezogen wurden, seien nur die von *Freundlich* und die von *Mukherje* hier angeführt.

Freundlich hat zur Erklärung der Wertigkeitsregel die Adsorptionsisotherme herangezogen. Unter der Voraussetzung, daß die verschiedenartigen Leichtmetallkationen gleich stark adsorbiert werden, ergibt sich aus der Adsorptionsisotherme, daß die Fällungswerte der einwertigen Ionen viel größer sein müssen als die der zwei- und dreiwertigen.

Zur Erläuterung diene beistehendes Diagramm (Fig. 33). Um die Ladungen der Ultramikronen zu neutralisieren, müssen äquivalente Mengen von Kationen aufgenommen werden, von Kaliumionen also dreimal so viel wie von Aluminiumionen. Die Abszissen des Fig. 33 geben die zugehörige Fällungskonzentration der Lösung an. Wie man sieht, ist diese Konzentration für dreiwertige Ionen viel kleiner als für einwertige. Diese Beziehungen sind in gewissen Fällen von *Freundlich* annähernd quantitativ bestätigt worden.

*Inanendra Nath Mukherje*¹ nimmt an, daß die Teilchenladung durch Ionen bewirkt wird, die an der Teilchenoberfläche durch dieselben Kräfte festgehalten werden, welche auch dem Krystallwachstum zugrunde liegen. Atomgruppen und Atome werden an bestimmten Plätzen der Oberfläche festgehalten (dies steht in Übereinstimmung auch mit den Anschauungen von *Fajans*, Kap. 67).

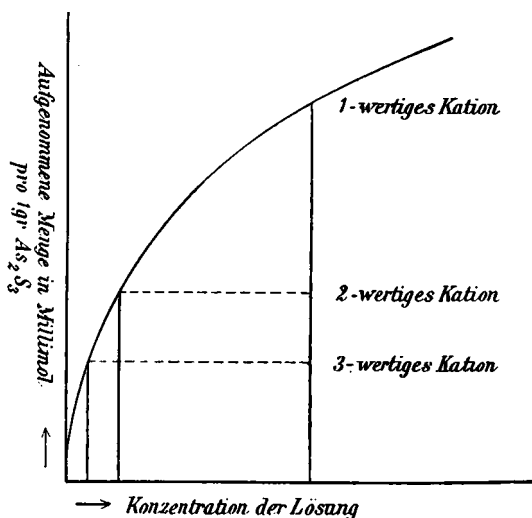


Fig. 33.

¹ *In. N. Mukherje*: Gen. Discussion of the Faraday-Soc. 25. 10. 1920.

Diese „festgebundenen“ Ionen wirken anziehend auf Ionen von entgegengesetztem Vorzeichen. Die elektrische Energie wird ein Minimum, wenn diese Ionen in kleinster Distanz von der Oberfläche festgehalten werden. Solch ein Ion („fixiertes Ion“) ist nicht frei, wenn seine kinetische Energie kleiner ist, als die Energie W , welche zur Entfernung des Ions von der Oberfläche erforderlich ist.

Die Zahl der so gebundenen Ionen bestimmt die Verminderung der Oberflächenladung. Ist die Konzentration dieser Ionen in der Flüssigkeit klein, so werden nur wenige gebunden. Neben den aufladenden Ionen sind stets freie Ionen von entgegengesetzten Vorzeichen in der Flüssigkeitsschicht nahe der Oberfläche enthalten. Diese freien Ionen bilden den zweiten Teil der Doppelschicht.

Unter der Annahme, daß die festgebundenen aufladenden Ionen relativ weite Abstände haben, berechnet *Mukherje* den Wert W und auch die Wahrscheinlichkeit, daß ein entgegengesetzt geladenes Ion durch elektrische Anziehung gebunden an der Oberfläche fixiert bleibt.

Unter den hier gegebenen Voraussetzungen ist die Umladung dadurch zu erklären, daß die durch elektrische Anziehung der festgebundenen Ionen die Ionen höherer Valenz in genügend großer Zahl festhalten. Nur mehrwertige Ionen können umladen, einwertige nicht.

Aus weiteren Betrachtungen über die Gleichgewichtsbedingungen leitet *Mukherje* ab, daß die elektrische Adsorbierbarkeit der entgegengesetzt geladenen Ionen abhängig ist von ihrer Valenz und Beweglichkeit¹; daraus ergibt sich für die Fällungswerte der einzelnen Ionen die qualitative Reihenfolge

$$\text{Th} > \text{Al} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{H} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}.$$

Auf Grund von Experimenten über die Koagulationswirkung von Kationen, die in einer Tabelle zusammengestellt sind¹, wird dargetan, daß diese Kationenreihenfolge für die Fällung von Arsensulfid, Gold, Platin, Ferrocyankupfer, Preußisch Blau, Silber und Öl-Emulsionen gilt.

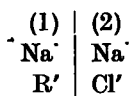
¹ Es erscheint auffällig, daß für einen Gleichgewichtszustand, um den es sich ja bei der Adsorption handelt, die Beweglichkeiten maßgebend sein sollen. Es erscheint plausibler, den aus der Erfahrung sich ergebenden Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Adsorbierbarkeit auf eine gemeinsame Grundlage, nämlich die „Hydratation“ der Ionen zurückzuführen.

F. Membrangleichgewichte.

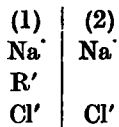
69. Theorie der Membrangleichgewichte bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten.

*Donnan*¹ hat die Ionengleichgewichte untersucht, die sich ergeben, wenn eine Ionengattung durch eine für sie undurchlässige Membran von diffundierbaren Elektrolyten abgeschlossen ist.

a) Verteilung eines Elektrolyten mit gemeinsamem Ion. Ein Salz NaR sei vollständig in die Ionen Na^+ und R^- dissoziiert; die Lösung sei durch eine Membran, welche nur für die Ionen R^- undurchlässig ist, von einer Kochsalzlösung NaCl getrennt. Schematisch werden diese Verhältnisse durch folgendes Bild angedeutet:



NaCl wird dann von (2) nach (1) diffundieren, und wir erhalten den Gleichgewichtszustand:



Aus thermodynamischen Gesichtspunkten leitet *Donnan* her, daß in diesem Gleichgewichtszustande die für die isotherme, umkehrbare Überführung eines Grammatoms Na^+ von (2) nach (1) erforderliche Arbeit ebenso groß ist wie die durch entsprechende umkehrbare Überführung eines Grammatoms Cl^- gewinnbare Arbeit:

$$\delta n RT \log \frac{[\text{Na}^+]_2}{[\text{Na}^+]_1} + \delta n RT \log \frac{[\text{Cl}^-]_2}{[\text{Cl}^-]_1} = 0$$

oder

$$[\text{Na}^+]_2 \cdot [\text{Cl}^-]_2 = [\text{Na}^+]_1 \cdot [\text{Cl}^-]_1 \dots (I),$$

worin die eckigen Klammern die Konzentration andeuten.

¹ *F. G. Donnan: Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 572 bis 581 (1911).*

Für die folgende Betrachtung ist vollständige elektrolytische Dissoziation der Salze und das Vorhandensein gleicher Volumina Flüssigkeit an beiden Seiten der Membran vorausgesetzt.

Ursprünglicher Zustand:				Gleichgewichtszustand:			
(1)		(2)		(1)		(2)	
Na ⁺	R'	Na ⁺	Cl'	Na ⁺	R'	Na ⁺	Cl'
c_1	c_1	c_2	c_2	$c_1 + x$	c_1	$c_2 - x$	$c_2 - x$

Die algebraischen Symbole bedeuten die Ionenkonzentrationen, $\frac{100 x}{c_2}$ ist die prozentuale Menge NaCl, die von (2) nach (1) diffundiert und $\frac{c_2 - x}{x}$ das beim Gleichgewicht vorhandene Verteilungsverhältnis von Chlornatrium zwischen (2) und (1).

Die Gleichung (1) gibt die Beziehung

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)^2 \quad \text{oder} \quad x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}; \quad (2)$$

daraus läßt sich das Verteilungsverhältnis für einzelne spezielle Fälle leicht berechnen.

Zur Veranschaulichung diene folgende kleine Tabelle *Donnans*¹:

Ursprüngliche Konzentration von NaR in (1)	Ursprüngliche Konzentration von NaCl in (2)	Ursprüngliches Verhältnis von NaR zu NaCl	Prozent NaCl von (2) nach (1) hingewandert	Verteilungsverhältnis von NaCl zwischen (2) u. (1)
c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{100 x}{c_1}$	$\frac{c_2 - x}{x}$
0,01	1	0,01	49,7	1,01
0,1	1	0,1	47,6	1,1
1	1	1	33	2
1	0,1	10	8,3	11
1	0,01	100	1	99

Eine genügend große Konzentration von NaR vermag demnach das Eindringen von NaCl durch die Membran fast vollständig aufzuheben. Ist dagegen die Konzentration von NaCl groß gegen die von NaR, so beeinflusst das letztere kaum die Diffusion von NaCl.

b) Osmotischer Druck. Die ungleiche Verteilung des NaCl beeinflusst auch die Messung des osmotischen Druckes. Nimmt man nämlich volle osmotische Wirksamkeit aller vorhandenen Ionen an, so läßt sich der auf die Membran ausgeübte osmotische Druck (P_g) darstellen als Differenz des Druckes, der im Inneren der Membran vorhandenen Ionen (P_I) und des Druckes der außen vorhandenen Ionen (P_{II}). Es ergibt sich also:

$$P_I = 2 RT \cdot (c_1 + x), \quad P_{II} = 2 RT \cdot (c_2 - x).$$

¹ ibid. S. 574.

Durch Einsetzen von x aus (2) erhält man

$$P_I = 2 RT \frac{(c_1 + c_2)^2}{c_1 + 2c_2}, \quad P_{II} = 2 RT \cdot \frac{c_2(c_1 + c_2)}{c_1 + 2c_2},$$

$$P_g = P_I - P_{II} = 2 RT \cdot \frac{c_1(c_1 + c_2)}{c_1 + 2c_2}.$$

Führt man noch $P_o = RT \cdot 2c_1$, den wahren osmotischen Druck von NaR ein, so ergibt sich

$$\frac{P_g}{P_o} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2}.$$

Ist c_2 klein gegen c_1 , so wird $P_g = P_o$, ist c_1 klein gegen c_2 , so wird $P_g = \frac{1}{2} P_o$, d. h. gleich dem Druck, den die Ionen R^- allein ausüben.

c) Verteilung eines Elektrolyten mit keinem gemeinsamen Ion. Ersetzt man in der Flüssigkeit (2) NaCl durch KCl, so führt eine der obigen ähnliche Betrachtung zu folgendem Resultat:

Ist die Konzentration von NaR groß gegen die des KCl, so diffundiert das meiste K⁺ durch die Membran zu (1); nur ein kleiner Teil von Cl⁻ vermag die Membran zu durchdringen, und nur ein kleiner Teil von Na⁺ wandert von (1) nach (2). Ist umgekehrt die Konzentration des KCl groß gegen die des NaR, so wird ein beträchtlicher Teil des Na⁺ aus (1) nach (2) wandern.

d) Hydrolytische Zersetzung von Salzen durch die Wirkung einer Membran. Wenn auf einer Seite (1) der Membran die Lösung NaR, auf der anderen (2) reines Wasser sich befindet, so wird Na⁺ bestrebt sein, durch die Membran hindurchzugehen, was aber nur möglich ist, wenn gleichzeitig OH⁻-Ionen von (1) nach (2) diffundieren. Die Lösung (1) wird sauer. Die Verhältnisse lassen sich durch folgendes Schema zum Ausdruck bringen:

Anfangszustand:		Gleichgewichtszustand:	
(1)	(2)	(1)	(2)
Na ⁺	Reines H ₂ O	Na ⁺	Na ⁺
R ⁻		H ⁺	
		R ⁻	OH ⁻

Durch eine ganz analoge Betrachtung wie oben erhalten wir:

$$\frac{[\text{Na}^+]_1}{[\text{Na}^+]_2} = \frac{[\text{OH}^-]_2}{[\text{OH}^-]_1} \dots (2)$$

Unter Voraussetzung vollständiger elektrolytischer Dissoziation aller vorhandenen Elektrolyte, gleicher Volumina in (1) und (2) und relativ großer OH⁻-Konzentration in (2) (im Vergleich zur OH⁻-Konzentration des reinen Wassers) lassen sich Anfangs- und Endzustand des Systems in folgender Weise formulieren:

Anfangszustand:			Endzustand:			
(1)	(2)		(1)		(2)	
Na ⁺	R ⁻	Reines H ₂ O	Na ⁺	H ⁺	R ⁻	Na ⁺ OH ⁻
c_1	c_1		$c_1 - x$	x	c_1	$x \quad x$

Gleichung (2) liefert dann die Beziehung:

$$\frac{c_1 - x}{x} = \frac{x}{[\text{OH}']_1}$$

da $x \cdot [\text{OH}']_1 = K_w$ ¹, so erhalten wir

$$\frac{c_1 - x}{x} = \frac{x^2}{K_w} \quad \text{oder} \quad x^3 = K_w (c_1 - x).$$

Ist x klein gegen c_1 , so folgt

$$x = \sqrt[3]{K_w \cdot c_1}.$$

In diesem Falle ist die hydrolytische Zersetzung von NaR nur sehr klein, z. B. für:

c_1	x	$\frac{100x}{c_1}$
0,01	$5 \cdot 10^{-6}$	0,05%
0,1	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01%
1	$2 \cdot 10^{-5}$	0,002%

Durch Vergrößerung des Volumens (2) kann man die Hydrolyse steigern.

Für $v_{(2)} = 100 v_{(1)}$ und $c_1 = 0,1$ würde $\frac{100x}{c_1}$ von der Größenordnung 10^{-1} sein.

Ist die Dissoziationskonstante der Säure HR sehr klein oder ihre Löslichkeit sehr gering, dann wird gleichfalls die Hydrolyse beträchtlich gesteigert. *Donnan*² berechnet mehrere derartige Fälle.

e) Ionisierung einer Säure mit nicht dialysierendem Anion durch Membrandialyse. Ist an der Seite (1) die nicht dialysierende Säure RH vorhanden, an der Seite (2) die äquivalente Menge NaOH, so muß das NaOH zum größten Teile von (2) nach (1) dialysieren, wo es zur Bildung des nicht dialysierenden Salzes RNa größtenteils verbraucht wird.

Ist die Säure ursprünglich in Form von größeren Kryställchen oder einer Gallerte vorhanden, so übt dieselbe keinen osmotischen Druck gegen reines Wasser aus; man erhält aber osmotischen Druck, wenn man zum Außenwasser NaOH bringt, das dann nach (1) diffundiert und zur Bildung des Salzes NaR verwandelt wird.

Donnan betrachtet schließlich die beim Gleichgewicht bestehenden Potentialdifferenzen und rechnet für einzelne Fälle die Größe derselben aus. Betrachtungen dieser Art sind wichtig für die Beurteilung der Vorgänge in den Nerven wie zur Erklärung der elektrischen Organe mancher Fische.

Da sich, wie weiter oben ausgeführt, die elektrisch geladenen Ultramikronen wie hochmolekulare Komplexionen verhalten, denen die Eigenschaft abgeht, durch Membranen zu diffundieren, so dürfte die *Donnansche* Theorie nach entsprechender Erweiterung auch auf sie anwendbar sein. Ausgehend von *Donnans* Formeln hat *Sørensen*³ auch die für das Membrangleichgewicht der Proteinlösungen geltenden Gesetzmäßigkeiten aufgestellt.

¹ K_w ist das Ionenprodukt des Wassers.

² *ibid.* S. 578.

³ *Zeitschr. f. physiolog. Chem.* **106**, 1 (1919).

70. Erweiterung der Theorie auf Mizellen.

Wie in Kap. 60 und 65 gezeigt wurde, kann man die Mizelle physikalisch so behandeln, als ob sie ein vollständig dissoziiertes Elektrolytmolekül mit einem sehr polyvalenten Ion wäre. Es wird sich deshalb lohnen, die Theorie des Membrangleichgewichtes auf polyvalente Ionen zu übertragen. Es sei dieses an einem speziellen Falle durchgeführt.

Auf der einen Seite der Membran (I) befindet sich eine Lösung des Elektrolyten RCl_n , dessen eines Ion (R^{n+}) n positive Ladung trägt und die Membran nicht zu durchdringen vermag.

Auf der anderen Seite (II) befindet sich Salzsäure. Im Anschluß an *Donnan* würde dann der ursprüngliche und der Gleichgewichtszustand durch folgende Tabelle veranschaulicht werden¹:

Ursprünglicher Zustand:				Gleichgewichtszustand:				
I		II		I		II		
R^{n+}	nCl^-	H^+	Cl^-	R^{n+}	H^+	Cl^-	H^+	Cl^-
c_1	$n c_1$	c_2	c_2	c_1	x	$n c_1 + x$	$c_2 - x$	$c_2 - x$

Wendet man die *Donnansche* Beziehung an, so ergibt sich ganz analog der Entwicklung in Kap. 69:

$$P_g = P_I - P_{II} = RT \frac{c_1 [(n+1) n c_1 + 2 c_2]}{n c_1 + 2 c_2}. \quad (1)$$

Führt man wieder $P_o = RT \cdot (n+1) c_1$, den wahren osmotischen Druck von RCl_n ein, so ergibt sich:

$$\frac{P_g}{P_o} = \frac{(n+1) n c_1 + 2 c_2}{(n+1) (n c_1 + 2 c_2)}. \quad (2)$$

Ist c_2 klein gegen c_1 , so wird $P_g = P_o$, ist c_1 klein gegen c_2 und n nicht zu groß, so wird nach Formel (1) $P_g = RT \cdot c_1$, d. h. annähernd gleich dem Druck, den die Ionen R^{n+} allein ausüben.

Will man diese Formeln auf die Mizellen übertragen, so muß man beachten, daß die Mizellionen keineswegs wie Krystalloidionen in ihrer Zusammensetzung von hinzugefügten Elektrolyten unabhängig sind, auch wenn keine offensichtliche Koagulation eintritt.

Vernachlässigt man diese Beschränkung², so ergeben sich folgende 3 Möglichkeiten zur Bestimmung von c_1 .

1. Man fügt zur kolloiden Lösung und zur Außenflüssigkeit so viel eines geeigneten Salzes, daß man dem Grenzfalle $P_g = RT \cdot c_1$ nahe kommt und mißt P_g (Überlegung des Verfassers).

2. Man macht zwei Messungen von P_g für zwei verschiedene bekannte Konzentrationen der Außenflüssigkeit (c_{2a} und $c_{2\beta}$). Man erhält so zwei Gleichungen mit den Unbekannten n und c_1 , und kann diese Größen berechnen.

¹ Auch hier ist gleiches Volumen außen und innen angenommen und die Membranhydrolyse vernachlässigt.

² Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß dies in manchen Fällen erlaubt ist.

3. Man mißt P_g , nc_1 und c_2 und berechnet daraus c_1 .

Welche von diesen Methoden empfehlenswerter ist, wird von Fall zu Fall verschieden sein. Bjerrum¹ hat eine der zweiten Möglichkeit entsprechende Methode auf Chromoxydsol angewandt. Seine Versuchsanordnung war die folgende: Das in einem Collodiumsäckchen befindliche Sol wurde in ein Gefäß mit einer Elektrolytlösung bestimmten Gehaltes gebracht und die Außenlösung täglich mehrmals erneuert, bis nach einigen Tagen Gleichgewicht zwischen der Innenflüssigkeit und dieser Lösung eingetreten war und sie keinen Elektrolyten mehr in das Innere des Säckchens abgab.

Ähnlich wie oben abgeleitete Formeln ergaben²:

$$P_g = P_a + P_b \quad (1)$$

$$P_a = RT \cdot \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_3]}{m} \quad (2)$$

$$P_b = RT \cdot \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_3]^2}{4 Ae^2 c_2} \quad (3)$$

Die Buchstaben haben folgende Bedeutung:

P_g der gemessene osmotische Druck in cm;

P_a der Druck, den die Mizellionen allein ausüben;

P_b die Differenz der Drucke, die die innerhalb und außerhalb des Säckchens befindlichen Krystalloidionen ausüben;

RT hat bei den gewählten Einheiten und 18° den Wert 24700;

$[\text{Cr}_2\text{O}_3]$ die analytisch bestimmte Chromoxydkonzentration in Molen pro Liter;

m die Anzahl Chromoxydmoleküle in einem Mizellion;

Ae die Äquivalentaggregation (s. S. 176), d. h. die Anzahl Chromoxydmoleküle, auf die eine elektrische Elementarladung fällt;

c_2 die Konzentration der Außenlösung in Molen pro Liter.

Gemäß der zweiten Möglichkeit gestatten im Prinzip zwei Messungen von P_g für zwei Werte von c_2 die Berechnung von m und Ae . Um eine Veränderung des Kolloids durch den Elektrolytzusatz möglichst hintanzuhalten, wurden geringe Konzentrationen der Außenlösung verwandt³. Hierbei wurde durch Versuche festgestellt, daß P_g annähernd umgekehrt proportional mit c_2 wächst, d. h. daß P_a gegenüber P_b klein ist. Infolgedessen würden bei nur zwei Messungen von P_g die Fehler außerordentlich groß werden. Es wurde daher folgender Weg eingeschlagen. P_g wurde für verschiedene Werte von c_2 und $[\text{Cr}_2\text{O}_3]$ gemessen. Nun wurden für die Größe m verschiedene Werte angenommen ($m = \infty$, $m = 1000$, $m = 500$, $m = 250$), und hieraus

¹ Zeitschr. f. physik. Chem. **110**, 656 (1924).

² Es wurden in Angleichung an die in diesem Buche gewählte Ausdrucksweise teilweise andere Buchstaben als im Original gewählt.

³ Andererseits durfte aber c_2 nicht allzu klein (unter 0,001) gewählt werden, da sonst Membranhydrolyse störte.

nach (2) die P_a -Werte berechnet und von den gemessenen P_g -Werten abgezogen. Aus den so erhaltenen P_b -Werten wurde nach (3) Ae berechnet. Derjenige Wert von m , für den Ae die beste Konstanz zeigte, wurde als der richtige angenommen und das Mittel der zugehörigen Ae -Werte als richtiges Ae .

Die verwandten Sole wurden durch Dialyse eines Lösungsgemisches von Chromnitrat und Natronlauge hergestellt. Als Außenflüssigkeit diente meist Salzsäure. Es seien einige der erhaltenen Werte angegeben:

Datum	Angaben über das verwandte Sol nach Er- reichung des Gleichge- wichts m. d. Außenlösg.			c_a (HCl)	P_g	$m = \infty$		$m = 1000$		$m = 500$		$m = 250$	
	[Cr ₂ O ₃]	[Cl]	[Cl] [Cr]			Ae	P_a	Ae	P_a	Ae	P_a	Ae	
30. 10. 18.	0,042			0,01	7,6	12	1,0	13	2,1	14	4,1	18	
6. 11. 18.	0,038	0,028	0,37	0,01	6,0	12	0,9	13	1,9	15	3,7	20	
13. 11. 18	0,038	0,022	0,29	0,005	9,7	14	0,9	14	1,9	15	3,7	17	
20. 11. 18.	0,027			0,005	5,0	14	0,6	14	1,4	16	2,7	20	
26. 5. 19.	0,027			0,005	4,8	14	0,6	14	1,4	16	2,6	20	
28. 10. 19.	0,026			0,005	4,4	14	0,6	15	1,3	16	2,5	21	
5. 11. 19.	0,026	0,012	0,24	0,0025	7,5	14	0,6	15	1,3	16	2,5	18	
20. 11. 19.	0,026	0,096	0,19	0,001	17,8	14	0,6	14	1,3	14	2,5	15	
26. 11. 19.	0,025	0,016	0,33	0,005	4,2	14	0,6	14	1,3	16	2,4	20	
31. 3. 20.	0,025	0,022	0,44	0,01	2,5	12	0,6	14	1,3	18	2,4	100	

Es zeigt sich, daß m jedenfalls größer als 250 ist und wohl etwa den Wert 500 hat. Allerdings muß diese Zahl als sehr unsicher bezeichnet werden. Ae ist mit größerer Sicherheit zu 15 bis 17 anzugeben.

Interessant ist ein Vergleich des erhaltenen Ae -Wertes mit den von *Wintgen* und *Löwenthal*¹ nach den auf S. 173 und 174 beschriebenen Methoden erhaltenen Ergebnissen. Die von diesen Autoren verwandten Chromoxydsole waren durch Dialyse eines Lösungsgemisches von Chromchlorid und Ammoniak hergestellt worden. Für zwei Sole, die eine ähnliche Zusammensetzung hatten, wie die von *Bjerrum* verwandten, erhielten *Wintgen* und *Löwenthal* folgende Werte:

[Cr ₂ O ₃]	[Cl]	$\frac{[Cl]}{[Cr]}$	Ae
0,028	0,0080	0,14	12
0,042	0,034	0,41	4

Hiernach und gemäß der Erfahrung, daß Ae mit wachsendem Verhältnis $\frac{[Cl]}{[Cr]}$ abnimmt, müßte man bei *Bjerrum* etwas kleinere Werte für Ae erwarten. Doch mag die Differenz durch die verschiedene Herstellungsmethode der Sole zu erklären sein.

¹ Zeitschr. f. physik. Chem. 109, 378 (1924).

Werte für m waren für Chromoxydsole bisher nicht erhalten worden. Die einzig zur Bestimmung dieser Größe verwandte Methode der Auszählung im Ultramikroskop (s. S. 12) ließ sich für Chromoxyd wegen der Kleinheit der Teilchen nicht anwenden. Für ein besonders grobteiliges Eisenoxydsol wurde $m = 750\,000$ ¹ erhalten, es ist sehr wahrscheinlich, daß m für kolloides Chromoxyd im allgemeinen erheblich kleiner ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die von *Bjerrum* benutzte Methode eine wertvolle Ergänzung der bisher benutzten darstellt. Es soll jedoch mit *Bjerrum* darauf hingewiesen werden, daß Chromoxydsole wegen der verhältnismäßig geringen Neigung der Chromsalze zur Hydrolyse besonders günstige Versuchsobjekte bilden; in manchen anderen Fällen, z. B. bei Ferrioxysolen, wird man kaum die hier gefundenen einfachen osmotischen Verhältnisse wiederfinden. Auch wird die Teilchenaggregation durch Elektrolyte die Anwendbarkeit der Methode erschweren.

¹ *Wintgen* u. *M. Biltz*, l. c. (s. *Wintgen* u. *Loewenthal*, S. 192).

G. Viscosität, Wärmetönung, Farbe, Schutzwirkung u. a.

71. Viscosität.

Die Zähigkeit kolloider Systeme und ihre Änderung durch Temperaturschwankungen und andere Einflüsse wie die von Koagulationsmitteln sind namentlich in neuerer Zeit vielfach besprochen worden. Theoretische Untersuchungen stammen von *Einstein*¹ und von *Hatschek*². Letzterer Forscher unterscheidet zwei Fälle: 1. Erhöhung der inneren Reibung durch feste, nicht deformierbare, in der Flüssigkeit schwebende Kugeln, deren Gesamtvolumen weniger als 40 Proz. der Flüssigkeit ausmacht; 2. Erhöhung der Zähigkeit durch Flüssigkeitströpfchen³.

Einstein kommt bei festen Teilchen zu der einfachen Beziehung⁴:

$$\eta' = \eta \left(1 + \frac{2}{3} f \right),$$

*Einsteins
Formel.*

worin η den Viscositätskoeffizienten der Flüssigkeit, f das Verhältnis von Gesamtvolum der Teilchen zu Gesamtvolum des Systems, η' die Viscosität des Systems bedeuten. Danach ist die innere Reibung in solchen Systemen eine lineare Funktion des Volumens der dispersen Phase und unabhängig von der Teilchengröße.

Beide Ergebnisse wurden bis zu einem gewissen Grade bei gewöhnlichen Suspensionen bestätigt; dagegen fand *Sven Odén*⁵ bei kolloidem Schwefel Abweichungen, die darin bestanden, daß sich insbesondere die Unabhängigkeit von der Teilchengröße nicht bestätigte, und daß feinere Hydrosole eine größere innere Reibung zeigten als mittelfeine. *Hatschek* führt das wohl mit Recht auf die Flüssigkeitshüllen zurück, die, mit den Teilchen verbunden, das Volumen

¹ *A. Einstein*: Annalen d. Physik **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).

² *E. Hatschek*: Koll.-Zeitschr. **7**, 301 bis 304 (1910); **8**, 34 bis 35 (1911); **12**, 238 bis 246 (1913).

³ Auf die den zweiten Fall betreffende Theorie soll hier nicht weiter eingegangen werden, da sie für Emulsionen gilt, deren disperse Phase einen großen Teil des Gesamtvolumens ausmacht.

⁴ Von *Einstein* wurde zunächst die Beziehung $\eta' = \eta (1 + f)$, später $\eta' = \eta (1 + 2,5 f)$ gegeben. Die von *Hatschek* berechnete Formel $\eta' = \eta (1 + 4,5 f)$ ist nach *v. Smoluchowski* aus unzutreffenden Voraussetzungen abgeleitet.

⁵ *Sven Odén*: Zeitschr. f. physik. Chem. **80**, 709 bis 736 (1912).

der dispersen Phase bei hoch dispersen Systemen stärker vergrößern als bei minder dispersen¹.

Aus der Formel ist u. a. zu entnehmen, daß die Viscosität der Hydrosole, welche sehr wenig Kolloid (einige Hundertstel Prozent und darunter) enthalten, sich kaum von der des Wassers unterscheidet. Dies ist in der Tat bestätigt, aber nicht nur bezüglich der Metallhydrosole, sondern auch bezüglich der lyophilen Kolloide.

Dagegen findet man bei den letzteren ziemlich häufig Viscositätsänderungen, die mit bekannten Zustandsänderungen Hand in Hand gehen und sehr auffällig hohe Viscositätswerte relativ verdünnter Kolloidlösungen herbeiführen, die eine besondere Erklärung erfordern; es sind das sehr bemerkenswerte Eigenschaften, welche als empfindlicher Indikator für Zustandsänderungen verwendet werden können, auf die besonders *Wo. Ostwald*² aufmerksam macht.

Zustands-
änderungen und
Viscosität.

Als Beispiele seien angeführt: ca. 0,1 bis 0,5 proz. Seifen-, Agar- und Gelatinelösungen, die in der Wärme dünnflüssig, beim Erkalten aber zähflüssig werden und schon bei 0,5% zuweilen abnorm hohe Viscositätswerte annehmen. Die hohe Zähigkeit beruht bei erkalteten Seifenlösungen auf der Ausbildung zunächst amikroskopisch dünner, dann submikroskopischer Fäden, die in höherer Konzentration eine schleimige, fadenziehende Beschaffenheit herbeiführen³, bei Gelatinelösungen auf Bildung von Gallertflockchen⁴, die sich an die Gefäßwände des Viscosimeters und aneinander hängen oder, solange sie noch keinen Zusammenhang untereinander besitzen, als ultramikroskopische Sekundärteilchen ein beträchtliches Volumen Wasser einschließen und dadurch das Volumen der „dispersen Phase“ in ungewöhnlichem Maße erhöhen. Man kann sich nach *Nägeli* die Primärteilchen kettenartig zusammenhängend denken oder als einfache amikroskopische Fädchen aus aneinandergereihten Amikronen bestehend, deren Vorhandensein die Zähigkeit ähnlich erhöhen müßte wie bei Seifenlösungen. Diese Annahme erklärt auch ohne weiteres den viscositätsvermindernden Einfluß des Rührens und Durchschüttelns der Flüssigkeit, durch welches die Zusammenhänge zwischen den Fäden und Flocken wieder zerrissen werden.

Eine ähnliche Aggregation von Primärteilchen tritt auch bei der Elektrolytfällung ein, wodurch die überraschende Viscositätszunahme bei der Koagulation von kolloiden Oxyden und anderen lyophilen Kolloiden erklärt wird. *Freundlich*⁵ hat diese Eigenschaft zum genaueren Studium der Koagulationsgeschwindigkeit verwendet.

Viscositäts-
zunahme durch
Ionisation.

Eine andere Erklärung muß für die Viscositätszunahme bei der Ionisation von Eiweiß- und ähnlichen Lösungen angenommen werden, die insbesondere

¹ *Hatschek* berechnet die Dicke der Adsorptionshüllen zu 0,87 $\mu\mu$, einem durchaus wahrscheinlichen Werte.

² *Wo. Ostwald*: Grundriß der Kolloidchemie (3. Aufl.). Dresden 1912, S. 181. Koll.-Zeitschr. 12, 213 bis 222 (1913).

³ *R. Zsigmondy* und *W. Bachmann*: Koll.-Zeitschr. 11, 145 bis 157 (1912).

⁴ *W. Bachmann*: vgl. Kap. 23.

⁵ *H. Freundlich* und *N. Ishizaka*: Koll.-Zeitschr. 12, 230 bis 238 (1913).

von *Wo. Pauli* näher untersucht ist (vgl. Eiweiß). Hier wird man wohl eine Verdickung der Wasserhüllen annehmen müssen, wie sie durch elektrische Ladungen allgemein hervorgerufen wird (vgl. Theorie *Lenard*, Kap. 33).

Überhaupt würde die innere Reibung ein gutes Maß für die Größe der Wasserhüllen sein, wenn nicht die oben erwähnten Zustandsänderungen als Komplikationen die Eindeutigkeit der Resultate beeinträchtigen würden. Die Annahme einer flüssigen Beschaffenheit der Primärteilchen scheint dem Verfasser zur Erklärung der hohen Viscositätswerte der sog. emulsoiden Kolloide nicht erforderlich.

Aus einer wertvollen Arbeit von *M. v. Smoluchowski*¹ sei folgendes entnommen:

Die *Einsteinsche* Formel gilt nur für kugelförmige Teilchen; für andersgestaltete hat man aber statt 2,5 einen Zahlenfaktor k zu f einzusetzen, der größer als 2,5 ist.

Damit die *Einsteinsche* Formel ihre Gültigkeit behält, dürfen die Teilchen weder zu groß noch zu klein sein; der Teilchenradius muß im Verhältnis zum Teilchenabstand klein sein. Eine Anzahl Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten 2,5 sind wohl auf die Gestalt der Teilchen zurückzuführen.

v. Smoluchowski berechnete ferner eine Formel für die Zähigkeitsvermehrung durch elektrisch geladene Teilchen, die einen Zähigkeitszuwachs infolge kataphoretischer Ströme herbeiführen müssen; diese können in sehr schlecht leitenden Medien (ähnlich wie die Wasserhüllen bei besser leitenden) zur Erklärung einer erhöhten Zähigkeit herangezogen werden.

Für die Zähigkeitszunahme bei der Koagulation gibt *v. Smoluchowski* eine mit obigen Ausführungen im wesentlichen übereinstimmende Erklärung und ein anschauliches Bild, wie dieselbe zustande kommen muß durch Vergrößerung des Teilchenvolumens infolge der von den Sekundärteilchen eingeschlossenen Flüssigkeit. Für die in einem koagulierenden Aluminiumoxydhydrosol enthaltenen Flocken berechnet *v. Smoluchowski* aus der Zähigkeitszunahme ein 400 bis 500 mal größeres Volumen als die Trockensubstanz einnehmen würde, eine scheinbare Volumvergrößerung, die sich durch Aggregation von nadelförmigen Teilchen leicht erklären läßt.

Bezüglich der Messung der Zähigkeiten von Hydrosolen ist zu bemerken, daß sie in den meisten Fällen mit dem *Ostwaldschen* Viscosimeter ausgeführt wurden.

Neuere Untersuchungen sind mit dem *Couetteschen* Viscosimeter namentlich in der von *Hatschek*² abgeänderten Form durchgeführt worden, ferner mit einem neuen Viscosimeter von *Hess*³.

Die Versuche mit zahlreichen Hydrosolen haben ergeben, daß die mit verschiedenen Instrumenten gefundenen Zähigkeiten nicht übereinstimmen. Zuweilen finden sich sehr bedeutende Abweichungen. So fand *Garrett*, daß

¹ *v. Smoluchowski*: Koll.-Zeitschr. 18, 190 (1916).

² l. c.

³ Koll.-Zeitschr. 27, 154 (1920); Pflügers Archiv 162, 187 (1915); *Rothlin*: Biochem. Zeitschr. 98, 24 (1919).

die auf Grund der Auslaufszeit mit dem Kapillarviscosimeter bestimmte Zähigkeit eines Hydrosols kleiner ist, als die Zähigkeit, die man auf Grund der Dämpfung einer schwingenden Scheibe bestimmt.

Neuere Untersuchungen von *E. Hatschek*, *W. R. Hess*, *H. Freundlich*¹ und *Szégyari*² führten zu der Anschauung, daß die Verschiebungselastizität der Hydrosole einen wesentlichen Einfluß auf die Zähigkeitsmessungen ausübt.

Beim Auslaufen aus einer Capillare erhält man größere Werte des Zähigkeitskoeffizienten bei kleineren Drucken als bei hohen Drucken. Bei kleinen Drucken macht sich die Elastizität des Hydrosols besonders bemerkbar.

Freundlich und *Schalek* haben nach zwei verschiedenen Methoden die Zähigkeiten einiger Hydrosole gemessen und fanden folgendes:

Eine Reihe von Hydrosolen, namentlich die hydrophoben, gehorchen dem *Poiseuilleschen* Gesetz; sie verhalten sich wie reine Flüssigkeiten oder echte Lösungen (As_2S_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , CaF_2 und Schwefelsol nach *Selmi*). Viele Sole zeigen starke Abweichungen vom *Poiseuilleschen* Gesetz im Sinne der obigen Ausführungen. Insbesondere zeigt sich das bei alten Hydrosolen von Eisenoxyd, Vanadinpentoxyd, Benzopurpurin, Baumwollgelb, Gelatine und Na-Stearat, bei denen die Abweichungen sehr stark sind; wie man sieht, also von Hydrosolen, bei denen fädige Struktur der Primärteilchen oder gallertige der Sekundärteilchen schon nachgewiesen oder durch Doppelbrechung wahrscheinlich gemacht ist. Dies steht nach *Freundlich* im Zusammenhang mit den elastischen Eigenschaften der betreffenden Hydrosole, die auch von *Freundlich* und *Seifritz*³ auf anderem Wege nachgewiesen wurden.

Bei genaueren Viscositätsmessungen wird man wohl die die Elastizität bedingende Teilchenform und Aggregation zu berücksichtigen haben.

72. Wärmetönung bei Kolloidreaktionen.

Die Wärmetönungen, welche die Kolloidreaktionen begleiten, sind gewöhnlich recht gering. Die Wärmetönung bei der Quellung wurde bereits Kap. 34 kurz besprochen. Für irreversible Kolloide findet man meist einander widersprechende Angaben; so beobachtete *Thomson*⁴ keine Wärmetönung bei Koagulation der Kieselsäure, *Wiedemann* und *Lüdeking*⁵ koagulierten Kieselsäure mit Ammoniak und fanden pro Gramm SiO_2 11,3 bis 12,2 g Calorien. *Doerinckel* fand mehrere Grammc calorien bei der Koagulation von Kieselsäure. Auch *Graham*⁶ stellte seinerzeit bei der Koagulation der Kieselsäure eine Temperatursteigerung fest. *Picton* und *Linder*⁷ fanden bei der Gelatinierung von As_2S_3 , Sb_2S_3 und Fe_2O_3 keine meßbare Wärmetönung.

¹ *Freundlich* und *Schalek*: Zeitschr. f. physik. Chem. **108**, 153 (1924). Vgl. auch *Wo. Ostwald*: Zeitschr. f. physik. Chem. **111**, 62 bis 78 (1924), worin auf die Anwendbarkeit des *Ostwaldschen* Capillarviscosimeters auch bei variierenden Drucken hingewiesen wird.

² *A. Szégyari*: Zeitschr. f. physik. Chem. **108**, 175 (1924).

³ Zeitschr. f. physik. Chem. **104**, 233 (1923).

⁴ *J. Thomson*: Thermochemische Untersuchungen **1**, 211 bis 219. Leipzig 1882.

⁵ *E. Wiedemann* und *Ch. Lüdeking*: Wiedemanns Annalen (N. F.) **25**, 145 bis 153 (1885).

⁶ *Th. Graham*: Poggendorffs Annalen **123**, 529 bis 541 (1864).

⁷ *H. Picton* und *S. E. Linder*: Journ. Chem. Soc. **61**, 144, 146 und 153 (1892).

Aus einer sorgfältigen Arbeit von *Doerinckel*¹, die in der III. Aufl., Kap. 36 ausführlicher besprochen ist, entnimmt Verfasser noch die folgenden Angaben:

Die bei der Koagulation frei werdende Wärmemenge ist u. a. abhängig von der Natur des Koagulationsmittels. Bei der Fällung von kolloidem Eisenoxyd mit Kaliumoxalat erhielt *Doerinckel* etwa dreimal so große Werte wie bei der Fällung mit Aluminiumsulfat.

Interessant sind auch die Versuche *Doerinckels* betreffs der gegenseitigen Fällung von kolloidalem Silber („Argoferment“ von *Heyden*, Radebul) und kolloidem Eisenoxyd in Abhängigkeit von dem Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten. Es wurden bei der Fällung bis 47 cal. auf 2,5 g disperser Phase entwickelt; das Fällungsoptimum fiel nicht mit dem Maximum der Wärmetönung zusammen. Das „Argoferment“ enthielt beträchtliche Mengen Schutzkolloid, die aber, wie besondere Versuche zeigten, nicht direkt an der Wärmetönung beteiligt waren.

Bei der reversiblen Fällung von „Argoferment“ mit Ammoniumnitrat² wurde eine sehr geringe positive Wärmetönung beobachtet, nämlich 1 bis 2 cal. für 1 g Silber, während *Prange*³ für sehr reines (schutzkolloidarmes) kolloides Silber 126,7 bzw. 250,9 cal. für die Fällung von 1 g Silber gefunden hatte. Hier scheint in erster Linie die Verschiedenheit der Präparate eine Rolle zu spielen, wenn auch die Messungen *Pranges* nach seinen eigenen Angaben wenig genau sind.

R. Kruyt und *J. van der Speck*⁴ haben bei Flockungen von Arsensulfid- und Eisenoxydsolen nur sehr geringe Wärmetönungen beobachtet, 0,01 bis 0,05 cal. pro g. As_2S_3 resp. 2 Grammc calorien pro g. Fe_2O_3 .

Die einander zum Teil widersprechenden Angaben verschiedener Forscher über die Wärmetönung bei der Fällung irreversibler Kolloide sind wohl darauf zurückzuführen, daß bei der Koagulation mehrere Vorgänge sich überlagern, die sowohl mit positiver wie mit negativer Wärmetönung verbunden sein können. Je nach der Art des Hydrosols, seinem Elektrolytgehalt, seinem Zerteilungsgrad und je nach der Natur und Konzentration des Koagulationsmittels kann man verschiedene Werte für die Koagulationswärme erhalten.

73. Farbe der Hydrosole⁵.

Sole und Gele können farblos oder auch gefärbt sein. Da bei kolloiden Lösungen das Medium meistens farblos ist, so kommen die Färbungen durch die zerteilte Materie in erster Linie in Betracht. Sehr kleine Ultramikronen farbloser Substanzen geben farblose Hydrosole (kolloide Kieselsäure, Zinnsäure, Tonerde usw., ferner Eiweiß- und Gelatinelösungen); kolloide Lösungen gefärbter Isolatoren zeigen meist die Farbe, welche den betreffenden Iso-

¹ *F. Doerinckel*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **66**, 20 bis 36 (1910).

² Sie fand erst bei Verwendung von mindestens 40 Proz. Lösung von Ammoniumnitrat statt.

³ *J. A. Prange*: Recueil d. travaux chim. des Pays-Bas **9**, 121 bis 133 (1890).

⁴ Koll.-Zeitschr. **24**, 145 (1919).

⁵ Vgl. auch III. Aufl. Kap. 106.

latoren in der Durchsicht zukommt (Berlinerblau, *Raffos* kolloider Schwefel, kolloides Eisenoxyd usw.).

Bei nicht zu feinen, massiv erfüllten Teilchen kommt neben der Eigenfärbung noch die diffuse Zerstreuung in Betracht, die nach *Rayleighs* Theorie bei farblosen Ultramikronen zu den Färbungen der „trüben Medien“ führt (Mastixhydrosol: in der Durchsicht gelb oder braun, im auffallenden Licht bläulich). Diese Farben trüber Lösungen treten bei farbigen Kolloiden ganz in den Hintergrund gegenüber der Eigenfarbe des betreffenden Kolloids, welche in erster Linie auf Absorption der Lichtstrahlen zurückzuführen ist.

Die Farbe der Submikronen ist in der Regel annähernd komplementär derjenigen, die das Hydrosol im durchfallenden Licht zeigt, vorausgesetzt, daß die Hauptmenge des zerteilten Körpers in Form von einfarbigen Submikronen vorhanden ist und daß diese die Färbung der Lösung bedingen. Die Farbe des abgebeugten Lichtes der Submikronen läßt sich nur bei sehr weitgehender Verdünnung (bis zur Farblosigkeit) richtig beurteilen.

Mannigfaltige Farben der Submikronen treten bei Metallhydrosolen auf (vgl. kolloides Gold, Silber). Sie sind von der Natur des zerteilten Metalles resp. seinen optischen Konstanten, von der Teilchengröße und -aggregation abhängig; namentlich die letztere bewirkt auffällige Farbenänderungen.

Die Farbenänderungen durch Verringerung des Dispersitätsgrades spielen nach *Wo. Ostwald*¹ auch eine wichtige Rolle bei den Indikatorreaktionen. Nach *Hantzsch*² beruhen aber diese Reaktionen in der Regel auf Änderung der Konstitution der Farbstoffe; er betont, daß sie reversibel sind im Gegensatz zu den Farbumschlägen bei Metallhydrosolen und daß bei reinen, wohldefinierten Indikatoren der Farbumschlag in der Regel ohne merkbliche Änderung des Dispersitätsgrades erfolgt³. Es gibt aber viele Indikatorreaktionen, bei welchen sehr auffällige Aggregation unzweifelhaft nachgewiesen ist, und in solchen Fällen ist die rein chemische Erklärung nicht immer ausreichend.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß zumeist die Änderung des Dispersitätsgrades allein nicht ausreicht, einen Farbumschlag herbeizuführen, und ebenso wenig der „suspensioide“ Charakter der Hydrosole. Farblose Hydrosole zeigen bei der Koagulation nur Änderungen des Trübungsgrades, nicht merklich solche der Färbung. Viele gefärbte, wie kolloides Berlinerblau, Eisenoxyd, Schwefel u. a. behalten ihre Farbe bei der Koagulation bei; Kongorot gibt bei der Koagulation mit Alkali nach *Kurt Voigt*⁴ eine Aufhellung, aber nur eine unbedeutende Verschiebung des Absorptionsbandes; ähnlich verhalten sich nach *Pihlblad*⁵ viele

¹ *Wo. Ostwald*: Koll.-Zeitschr. **10**, 132 bis 146 (1912).

² *A. Hantzsch*: Vgl. z. B. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 480 bis 483 (1914) und Koll.-Zeitschr. **15**, 79 bis 83 (1914).

³ Nach *H. R. Kruyt* und *J. M. Kolthoff* (Koll.-Zeitschr. **21**, 22) ist es — wie zu erwarten — wesentlich für das Auftreten von Ultramikronen, daß die Löslichkeitsgrenze der entstehenden Farbsäure oder -base überschritten wird. Bleibt man unter dieser Grenze, so tritt zwar Farbumschlag ein, aber keine sichtbare Dispersitätsvergrößerung.

⁴ *K. Voigt*: Koll.-Zeitschr. **15**, 84 bis 85 (1914).

⁵ *N. Pihlblad*: Zeitschr. f. physik. Chem. **81**, 417 bis 430 (1913).

Farbstoffe. Der *Cassius*sche Purpur behält seine rote Farbe bei der Koagulation bei und wird nicht blau, obgleich kolloides Gold der färbende Bestandteil ist.

Zum Zustandekommen eines auffälligen Farbenumschlags genügt also die Teilchenaggregation (unter Verringerung des Dispersitätsgrades) oft noch nicht; es ist noch erforderlich, daß die optischen Eigenschaften des zerteilten Körpers ähnlich denen der Metalle sind (was bei Farbstoffen häufig zutreffen dürfte); es kommt als wesentlich hinzu, daß die Teilchen sich innig aneinanderlagern wie bei reinen kolloiden Metallen. Verhindert man die innige Vereinigung etwa durch Hinzufügen geeigneter Fremdstoffe, so tritt selbst bei der Koagulation kein Farbenumschlag ein, trotz Verringerung des Dispersitätsgrades (Beispiel: *Cassius*scher Purpur). Mit dem „suspensoiden“ Charakter eines Hydrosols hat diese Erscheinung nichts zu tun, denn echte, feine Suspensionen von Berlinerblau, Ton usw. ändern ihre Farbe bei der Koagulation nicht wesentlich.

Um schöne, auffällige Farbenumschläge zu erhalten, ist gerade eine sehr weitgehende Zerteilung des Metalls erforderlich. Metallzerteilungen mit scharf ausgeprägtem Absorptionsmaximum zeigen viel schönere Farbenänderungen als solche mit verwaschenen Absorptionsspektren. Der Farbenumschlag geht allgemein mit Erhöhung und Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen Ultrarot hin und mit einer Verbreiterung des Absorptionsbandes Hand in Hand.

74. Entstehung von ultramikroskopischen Teilchen in kolloiden Lösungen.

Ultramikroskopische Gasbläschen sind bisher kaum beobachtet worden. Vielleicht entstehen solche vorübergehend in Hydrosolen, wenn Gase sich aus ihrer übersättigten Lösung ausscheiden, wobei die Ultramikronen als Haftpunkte für die in der Entstehung begriffene Gasphase dienen können. Das Wachstumsbestreben von Gasblasen ist aber in der Regel so außerordentlich groß, daß beständige Gassole in kolloiden Lösungen kaum zu existieren scheinen¹. Schäume, die man häufig antrifft, sind fast immer grob dispers. Auch kleinere ultramikroskopische flüssige Protone scheinen ohne Anwesenheit von Schutzstoffen nur selten aufzutreten; auch bei Systemen mit flüssiger disperser Phase ist das Bestreben zur Teilchenvereinigung und das Wachstumsbestreben der Primärteilchen meist ein so großes, daß Hydrosole dieser Art in der Regel recht unbeständig sind (kolloides Quecksilber, Ölemulsionen, Kap. 20).

Eine größere Beständigkeit wenigstens in bestimmten Temperaturintervallen haben hingegen die Vazillone (s. Kap. 20 b), Flüssigkeitströpfchen, deren Zusammensetzung der des Dispersionsmittels nahe kommt.

Bei lyophilen Kolloiden, gleichgültig, ob sie feste oder flüssige Primärteilchen enthalten, ist die Beständigkeit nach der jetzt wohl allgemein an-

¹ Die durch feine Luftblasen erzeugten Trübungen im Leitungswasser, die man zuweilen beobachtet, wenn das Wasser aus mangelhaften Hähnen ausfließt, sind im Sinne der Kolloidchemie als ziemlich grob anzusehen.

erkannten Auffassung auf Ausbildung von Flüssigkeitshüllen (Kap. 33) zurückzuführen. Von Wichtigkeit ist die Entstehung fester amorpher und insbesondere aber krystalliner Primärteilchen. Das Studium ihrer Entstehungsweise knüpfte an an grundlegende Untersuchungen von *G. Tammann* über den Krystallisationsprozeß, insbesondere über Entglasungen. *Tammann* fand nämlich, daß die Krystallisation einer unterkühlten Schmelze im wesentlichen abhängig ist von zwei Faktoren:

1. vom spontanen Krystallisationsvermögen und
2. von der Krystallisationsgeschwindigkeit.

Das spontane Krystallisationsvermögen wird gemessen durch die Zahl der in der Volumeinheit pro Zeiteinheit entstehenden Krystallisationszentren, deren Anzahl durch nachträgliches Heranwachsen bei geeigneter Temperatur bestimmt werden kann.

Die Krystallisationsgeschwindigkeit wird gemessen in Zentimetern pro Zeiteinheit. Das Maximum der spontanen Krystallisation bei unterkühlten Schmelzen liegt in der Regel tiefer als das Maximum der Krystallisationsgeschwindigkeit, und dies ermöglicht, die Keimzahl oder die Zahl der bei einer bestimmten tieferen Temperatur entstandenen Krystallisationszentren zu bestimmen.

Aus unterkühlten Schmelzen organischer Stoffe sowie aus den Lösungen leichtlöslicher Stoffe scheiden sich in der Regel nur wenige Krystalle aus, die meist recht schnell heranwachsen. Bei schwerlöslichen Stoffen nimmt die Zahl in der Regel außerordentlich zu und aus den übersättigten Lösungen praktisch unlöslicher Substanzen können enorm viele Krystallkeime pro Volumeinheit sich bilden.

Diese Beobachtungen geben einen Hinweis für die Erklärung eines bekannten Satzes: daß die Schwerlöslichkeit des bei der Reaktion gebildeten Stoffes eine der Bedingungen der Entstehung eines irreversiblen Hydrosols ist¹.

Verfasser hat die grundlegenden Anschauungen *Tammanns* zuerst auf die Bildung von Rubingläsern und dann auf die von kolloiden Metallösungen übertragen².

Sie haben sich in jeder Richtung als nützlich erwiesen und gaben den Anstoß zur Ausbildung neuer Methoden zur Herstellung kolloider Goldlösungen bestimmter Teilchengröße³.

Eine sehr beachtenswerte Studie über die Entstehung amorpher Niederschläge und krystalliner Sole hat *F. Haber* veröffentlicht⁴. Es werden die überaus häufigen Vorgänge betrachtet, bei denen ein schwerlöslicher Stoff durch eine chemische Reaktion entsteht, so z. B. Eisenoxydhydrat bei Fällung von Ferrichlorid mit Ammoniak. Die Moleküle des neuen Stoffes werden bei der Reaktion in solcher Menge erzeugt, daß sie sich in übersättigter Lösung

¹ *Zsigmondy*: Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905, S. 171; ferner von *Weimarn* in verschiedenen Schriften.

² *ibid.* S. 128 bis 135.

³ Vgl. Kolloidchemie, III, Aufl., Kap. 39 und 40.

⁴ *Ber.* 55, 1717 bis 1732 (1922).

befinden. Im Anschluß an *v. Smoluchowskis* Theorie der Koagulation nimmt *Haber* an, daß die zusammenstoßenden Moleküle aneinander haften bleiben. Bei genügender Anhäufung werden sich sichtbare Flocken bilden, die je nach Art des Stoffes und der Zeit, welche seit Eintritt der Reaktion verfließt, amorph oder krystallin sein können.

Haber unterscheidet demgemäß zwischen Häufungsgeschwindigkeit und Ordnungsgeschwindigkeit der Moleküle. Jene hängt ab von dem Grade der Übersättigung und der Beweglichkeit der Moleküle in der Flüssigkeit, in der sie zur Ausscheidung kommen; diese ist die Geschwindigkeit, mit der der Molekülhaufe in die gittermäßige Anordnung der Krystalle übergeht. *Haber* erklärt nunmehr die oft beobachtete Tatsache, daß die Teilchen in Hydrosolen öfter krystallin sind, während Niederschläge derselben Substanz amorphe Struktur aufweisen.

Bei Entstehung unlöslicher Niederschläge aus Krystalloidlösungen unter Anwendung eines Fällungsmittels sind die Bedingungen oft so, daß die Häufungsgeschwindigkeit sehr groß ist und die Ordnungsgeschwindigkeit überholt. In solchen Fällen (z. B. Bildung von Tonerdehydrat, Eisenoxydhydrat usw. durch Fällen von Aluminiumchlorid und Ferrichlorid mit Ammoniak) entstehen amorphe Niederschläge, deren Röntgenspektrum nach *Debye-Scherrer* keine für Krystalle charakteristische Ringe zeigt¹. Bei der Solbildung hingegen, namentlich wenn das Hydrosol in der Wärme allmählich durch Hydrolyse gebildet wird, überwiegt die Ordnungsgeschwindigkeit, und es entstehen Systeme, deren Ultramikronen krystallinen Charakter besitzen.

Öfter überwiegt aber die Ordnungsgeschwindigkeit so sehr, daß man nur krystalline Niederschläge erhält, z. B. bei Metallen, Gold, Silber, bei Silberhalogeniden und bei Sulfiden, wie Quecksilbersulfid, Zinksulfid, Cadmiumsulfid. Sowohl die Hydrosole wie auch die Niederschläge weisen (obgleich sie früher meist für amorph gehalten wurden) einen deutlichen krystallinen Charakter auf.

Haber führt das große Bestreben zur Krystallbildung bei diesen Verbindungen auf ihren Dipolcharakter zurück. Bei Metallen, deren positiver Kern von Elektronen umgeben ist, ist die Krystallisationsgeschwindigkeit so groß, daß Niederschläge oder Hydrosole mit amorphen Teilchen überhaupt nicht zu erhalten sind.

Den entgegengesetzten Charakter zeigen die in allotropen Modifikationen beständigen Selen- und Schwefelhydrosole (aus Schwefelwasserstoff seleniger resp. schweflicher Säure erhalten), die stets amorph erscheinen. Auch Arsensulfid scheint keine Neigung zur Krystallisation zu besitzen.

Die Niederschläge und Hydrosole von Oxyden resp. Hydroxyden der Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems zeigen nur geringe Neigung, krystallinen Charakter anzunehmen. Die Ordnungsgeschwindigkeit ist jedenfalls sehr gering. *Haber* führt dies darauf zurück, daß die Hydroxylionen die Atome umgeben, die so Vielfachpole darstellen, die sich ganz anders

¹ Vgl. Anm. 1 S. 219.

verhalten als Dipole. Es können daher Sole von diesen Oxyden entstehen, deren Teilchen keinerlei Gitterstruktur aufweisen¹. *Haber* schließt seine interessanten Ausführungen mit dem Hinweis, daß die allmähliche Krystallisation auch in den Erscheinungen des Wachstums der organischen Welt eine große Rolle spielt.

75. Krystallisation in Gelen

und

76. *Liesegang*'sche Schichtungen.

Die Entstehung unlöslicher Reaktionsprodukte in Hydrogelen kann im allgemeinen nach denselben chemischen Gleichungen erfolgen wie in gewöhnlicher wässriger Lösung. Es ist die Möglichkeit gegeben, daß sowohl amorphe wie auch krystalline Reaktionsprodukte in Hydrogelen entstehen, wenn man die krystalloide Lösung eines Salzes in die mit einem Reagens durchsetzte Gelatinegallerte diffundieren läßt.

Beispiele für die Entstehung wohlausgebildeter Krystalle in einer Gallerte hat *Hatschek*² gegeben. Er erzeugte z. B. Goldkrystalle in einer Kieselsäuregallerte, indem er das Reduktionsmittel in das schon goldchloridhaltige Gel eindiffundieren ließ. Als Reduktionsmittel wurde z. B. Natriumsulfit, Oxalsäure u. a. verwendet, deren Konzentration aber nicht zu klein sein darf. Je nach den Bedingungen erhält man verschiedenartige Ausscheidungen von Gold in dem Kieselgel, die eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Vorkommen des Goldes im Quarz zeigen; so treten z. B. auf:

Große blattförmige Krystalle, Schichtungen feinteiligen Goldes u. dgl. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der goldführende Quarz aus goldsalzhaltigen Gelen der Kieselsäure entsteht.

Begünstigt wird die Entstehung von wohlausgebildeten Krystallen in Gallerten durch die folgenden zwei Momente:

Geringe spontane Keimbildung, also Entstehung weniger Keime in relativ großen Abständen und große Krystallisationsgeschwindigkeit, die nicht durch die in dem Gel enthaltenen Substanzen ungünstig beeinflusst wird. Dieser Fall scheint bei der Entstehung von Goldkrystallen im Gel der Kieselsäure tatsächlich erfüllt zu sein.

Ist die spontane Keimbildung dagegen eine große, entstehen sehr viele Krystallkeime in einem kleinen Volumen, ist ferner die Wachstumsgeschwindigkeit der Krystalle eine geringe oder durch die in der Umgebung der Kryställchen befindlichen Stoffe beeinträchtigt, dann kann es bei der Diffusion eines solchen in eine elektrolythaltige Gallerte zu eigentümlichen Schichtungen

¹ Bei Alterung der Hydrogele dieser Substanzen zeigt sich aber allmählicher Übergang in ein aus krystallinen Teilchen bestehendes Gebilde, s. III. Aufl., Kieselsäure und Zinnsäure.

² Koll.-Zeitschr. 10, 77 (1912); *Hatschek* und *A. J. Simon*: ibid. 10, 265 (1912); ferner *Liesegang*: Koll.-Zeitschr. 17, 141 (1915).

kommen, die von *Liesegang*¹ zuerst eingehender beschrieben worden sind und wegen der Ähnlichkeit mit vielen Schichtungen, welche in der Natur sich vorfinden, das Interesse zahlreicher Forscher auf sich gelenkt hat, so daß über diesen Gegenstand eine umfangreiche Literatur besteht².

Man kann ringförmige Schichtungen von Silberchromat in Gelatinegelen erzeugen, indem man eine bichromathaltige 2—3 proz. Gelatinegallerte³ auf einer Glasplatte ausbreitet und erstarren läßt. Wird nun von 50 proz. Silbernitratlösung ein Tropfen auf das Gel gebracht, so beobachtet man nach einiger Zeit die Entstehung von schönen ringförmigen Ausscheidungen von Silber-

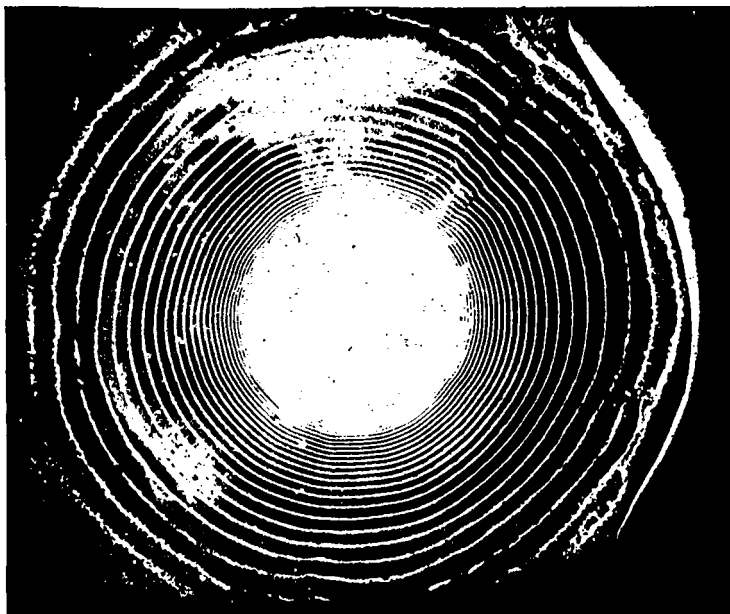


Fig. 34.

chromat. Von Wichtigkeit ist dabei, daß die Gelatine etwas Gelatose und vielleicht auch etwas Säure enthält. Alte Gelatine ist geeigneter als frische.

Man beobachtet dabei die in Fig. 34 dargestellte Erscheinung, periodische, schichtenweise Abscheidung von Silberchromat in Ringen, deren Abstände mit der Entfernung vom Silbernitrat tropfen immer zunehmen.

¹ *Liesegang*: Naturw. Wochenschr. **11**, 353 (1896); Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**, 364 (1906); Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 444 (1907); **75**, 371 (1910); **88**, 1 (1914); Koll.-Zeitschr. **2**, 70 (1907); **12**, 74 (1913) und andere.

² *Hausmann*: Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 110 (1904); *Bechhold*: Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 185 (1905); *Hatschek*: Koll.-Zeitschr. **9**, 97 (1911); **10**, 72, 124 und 265 (1912); **14**, 115 (1914); *Köhler*: Koll.-Zeitschr. **19**, 65 (1916); Zeitschr. f. anorg. Chem. **96**, 207 (1916); *Freundlich* und *Schucht*: Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 677 (1913); *E. Küster*: Über Zonenbildung in kolloiden Medien, Jena 1913, und viele andere.

³ z. B. mit 0,1% Ammoniumbichromat.

Eine überzeugende und in vielen Fällen zutreffende Erklärung dieser Erscheinung hat *Wilh. Ostwald*¹ gegeben. Danach diffundiert z. B. Silbernitrat so lange in die chromathaltige Gelatine, bis die Übersättigung an gebildetem Silberchromat so groß geworden ist, daß spontane Bildung von Keimen des schwerlöslichen Niederschlags stattfindet. An den entstandenen Niederschlag lagert sich das Silberchromat, bezüglich dessen die Umgebung des Ringes übersättigt ist, und verstärkt ihn; dies dauert so lange, bis das lösliche Chromat durch das Silber aus der Nähe der Krystallisationszone entfernt und in den Niederschlag gegangen ist. Alsdann wandert das Silbersalz über den Ring hinaus, übersättigt ein neues, fernerliegendes kreisförmiges Gebiet, und der gleiche Vorgang wiederholt sich. Da die Silberlösung beim Weiterdiffundieren immer verdünnter wird, so wird die kritische Konzentration, bei welcher die Ausscheidung beginnt, immer später erreicht, und der neue Ring entsteht erst in einem weiteren Abstände, als der zwischen seinen Vorgängern betrug.

Die Erscheinungen sind allerdings vielfach nicht ganz so einfach, wie sie bisher dargestellt wurden. Es zeigt sich, daß die Natur des Gels eine wichtige Rolle bei der Bildung dieser Schichten spielt. Man erhält z. B. nach *Hatschek* mit Kaliumjodid und Bleinitrat in Agargelen gute Schichtungen, nicht aber in Kieselsäuregelen, in welchen gleichförmig verteilte makroskopische Krystalle entstehen. Ebenso betont *Liesegang*, daß die Gegenwart von Gelatoselösung für die Bildung der Schichtungen in der Gelatine notwendig ist. Eine Erklärung für diese Erscheinungen wird man darin finden können, daß sowohl spontanes Keimbildungsvermögen wie auch das Wachstum der Krystalle in hohem Maße durch Fremdstoffe beeinflusst werden (vgl. III. Aufl., Kap. 40; 1a).

Es ist sehr wahrscheinlich, daß Gelatose das Wachstum ungünstig beeinflusst, nicht aber das spontane Keimbildungsvermögen. Andere Schwierigkeiten der Erklärung ergeben sich, wenn man Erscheinungen in Betracht zieht, die sich bei Wiederholung des Versuchs mit demselben Gel zeigen. Es bildet sich zuweilen eine zweite Lage von Schichten, die von der ersten unabhängig ist. Diese und manche andere Schwierigkeiten, die der einfachen Erklärung entgegenstehen, haben zu der Vermutung geführt, daß die Koagulation der zunächst kolloidgelösten Keime bei diesen Erscheinungen eine Rolle spielt. Man könnte also auch neben der rhythmisch einsetzenden spontanen Keimbildung an eine rhythmische Vergrößerung der Teilchen durch Koagulation denken, durch die die Schichten erst sichtbar werden². Für die Möglichkeit einer solchen spricht die zuweilen beobachtete Beweglichkeit von mikroskopischen Teilchen in Gelatinegelen. Es wäre also die Möglichkeit gegeben, daß sehr kleine Krystallkeime sich zunächst in der Richtung des Diffusionsstromes bewegen können, da ihr Konzentrationsgefälle besonders in dieser Richtung liegt. Diese Bewegung könnte solange andauern, bis die Teilchen

¹ *Wilh. Ostwald*: Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II. Aufl., Bd. 2, S. 778.

² Siehe *Freundlich*: Kapillarchemie, II. Aufl.

groß genug geworden sind, um in den Gelporen haften zu bleiben. Im Sinne dieser Erklärung liegt die Tatsache, daß die Ringe um so enger werden, je konzentrierter das Gelatinegel ist.

Unter Abänderung der Versuchsbedingungen zur Entstehung der *Liesegang*schen Schichtungen hat man vielfach künstlich Streifen- und Fleckmuster erhalten, die oft weitgehend mit den in der Natur vorkommenden übereinstimmen (insbesondere *E. Küster*).

Liesegang erklärt die Bildung der Achate auf Grund der abwechselnden Diffusion niederschlagsbildender Salze in natürlich vorkommenden Kieselgelen, die im Laufe geologischer Zeiträume sich in Achate verwandelt haben, durch Eintrocknen und Ausfüllung ihrer Hohlräume.

H. Reaktionen der Kolloidteilchen.

77. Rein chemische Reaktionen.

A. Reaktionen, bei denen die Teilchen vollständig verbraucht werden.

Bei Betrachtung der Reaktionen der Kolloide müssen wir, um in der Erkenntnis fortzuschreiten, versuchen, uns darüber Klarheit zu verschaffen, ob rein chemische Vorgänge bei ihnen eine Rolle spielen oder nicht.

Es sind eine Reihe von Reaktionen bekannt, bei welchen die Kolloidteilchen vollständig und in kurzer Zeit durch chemischen Angriff in andere Substanzen verwandelt werden. Behandeln wir kolloides Gold mit Chlorwasser oder Kaliumcyanid, so verschwinden in kurzer Zeit die Goldteilchen, und es entsteht Goldchlorid resp. komplexes Kaliumgoldcyanid (letzteres bei Gegenwart von Luftsauerstoff).

Ebenso läßt sich leicht kolloides Silber, mit Chlor, Brom, Jod im Überschuß behandelt, in Halogensilber verwandeln. Noch überraschender ist die Wirkung von Ferrinitrat oder Quecksilberchlorid auf kolloides Silber, wobei die Kationen der Schwermetallsalze einen Teil ihrer elektrischen Ladung an das Silber abgeben, dieses in Silberionen verwandelnd, so daß als Endprodukt dieser Reaktionen Ferronitrat und Silbernitrat, resp. Merkurochlorid und Silberchlorid entstehen. Diese Reaktion verläuft so schnell, daß sie sich sehr gut als Vorlesungsexperiment eignet, ebenso wie die vorher erwähnten Versuche mit kolloidem Gold¹. Man sieht in kürzester Zeit die tiefrote Farbe des Goldes einer helleren Platz machen, die dann verschwindet, und ebenso wird das tiefbraune Silberhydrosol unter Einwirkung der erwähnten Reagenzien heller und die Farbe verschwindet schließlich, evtl. unter vorhergehender Farbenänderung.

B. Chemische Reaktionen, bei denen die Substanz der Primärteilchen nur oberflächlich angegriffen wird.

1. Lösliche Reaktionsprodukte.

Die Reaktionen, welche unter A beschrieben worden sind, werden, wenn man sie unvollständig verlaufen läßt, also einen Überschuß der Kolloidlösung auf das Reagens einwirken läßt, zu Reaktionen führen, deren Effekt je nach Art der Reaktion verschieden sein kann. Bei Einwirkung von Chlor auf Gold

¹ Man verwende keine zu konzentrierten Lösungen von kolloidem Silber (nach *Ca. Lea*).

z. B. wird ein Teil der Goldoberfläche weggelöst, und da das Reaktionsprodukt im Wasser löslich ist, wird die Wirkung die sein, daß die Goldteilchen allmählich verkleinert werden, und die ursprünglich tiefrote Flüssigkeit in der Durchsicht heller rot oder rosa gefärbt wird¹.

2. Unlösliche Reaktionsprodukte.

Bildet sich ein unlösliches Reaktionsprodukt, wie bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf Silber, dann werden die Teilchen sich zunächst mit einer Schicht des Reaktionsprodukts bedecken (s. auch Kap. 36).

Je nachdem nun das gebildete Reaktionsprodukt sich in einer für das Reagens durchlässigen oder undurchlässigen Schicht auf der Oberfläche ablagert, wird man bei Überschuß des Reagens eine vollständige Umwandlung der Kolloidteilchen in das Reaktionsprodukt durchführen können (wie bei Silber und Jod) oder nicht.

Die unvollständige Verwandlung von Silber in Halogensilber ist oft von hübschen Farbenänderungen begleitet. Die Bildung von Photohaloiden aus kolloidem Silber (III. Aufl., Kap. 98) beruht auf solchen Reaktionen.

Ausführlicheres über Reaktionen auf Oberflächen s. Kap. 36.

3. Peptisation.

Bisher wurde die Einwirkung von Reagenzien auf kolloide Lösungen in Betracht gezogen, bei welchen die Lösungen nur in dem Maße eine äußerlich erkennbare Veränderung erleiden, als die Farbe der Sole verändert wird.

Überraschende Wirkungen zeigen sich aber bei der Einwirkung von Elektrolyten auf Hydrosole oder Hydrogele, wenn diese mit starken Zustandsänderungen verknüpft ist. Hierher gehört die Koagulation von Solen, die weiter unten kurz zu besprechen sein wird, und die Peptisation von Gelen. Diese ist wohl fast immer mit chemischen Reaktionen oder mit Adsorption von Ionen an der Oberfläche verknüpft (s. Theorie der Peptisation)². Auch hier werden die Primärteilchen an ihrer Oberfläche durch das Reagens in vielen Fällen zweifellos angegriffen (vgl. Kap. 61 bis 63). Das Reaktionsprodukt, das sich wegen der Geringfügigkeit der Reaktion nur in kleinen Mengen bilden kann, bleibt jedoch auf der Oberfläche der Teilchen selbst durch Adsorption, oder wenn man will durch Nebenvalenzen resp. Gittervalenzen, fixiert. Die Dissoziation bewirkt, wie schon Kap. 61 ausführlich erörtert wurde, die Aufladung der Teilchen und damit im Zusammenhang die gleichförmige Zerteilung des Kolloids in der Flüssigkeit. Man kann natürlich auch in vielen Fällen statt

¹ Bei Gegenwart koagulierter Goldteilchen, welche blaue Farbe hervorrufen, wird man auch vorübergehend schwache Violett- und Blaufärbung bei der allmählichen Auflösung beobachten können.

² Ich halte mich hier an die *Grahamsche* Definition der Peptisation und vermeide es, eine einfache kolloide Auflösung gleichfalls als Peptisation zu bezeichnen, wie dies leider neuerdings mehrfach geschehen ist. Durch solches Abweichen von bestehenden Definitionen wird vielfach Verwirrung herbeigeführt.

der Reaktion auf der Oberfläche eine Adsorption des peptisierenden Ions an derselben annehmen (z. B. von Th^{+++} bei der Peptisation von basischen Oxyden durch Thoriumnitrat [vgl. Peptoide, III. Aufl., Kap. 83]).

C. Katalyse.

Chemische Reaktionen von Stoffen, die in der intermizellaren Flüssigkeit gelöst sind, vollziehen sich häufig bei Gegenwart von Kolloidteilchen bestimmter Art außerordentlich viel rascher als ohne dieselben. Es handelt sich hier um ein weites, interessantes und sehr wichtiges Gebiet, das auch für die chemische Laboratoriumspraxis und die Technik eine große Bedeutung besitzt.

Hierher gehören die theoretisch interessante Wirkung von kolloidem Platin auf H_2O_2 , ferner katalytische Reaktionen, bei welchen Reduktions- oder Oxydationsvorgänge in ungewöhnlichem Maße beschleunigt werden. Bei der Wasserstoffsuperoxydkatalyse spielt, was insbesondere aus neueren Versuchen von *A. de Gregorio Rocasolano*¹ hervorgeht, eine kleine Menge von Platinoxid, welche bei der elektrischen Zerstäubung des Platins sich bildet und wahrscheinlich an der Oberfläche der Protone haftet, eine hervorragende Rolle.

Eine viel größere praktische Bedeutung als die Wasserstoffsuperoxydkatalyse besitzt die Reduktion von organischen Verbindungen mit Wasserstoff, die insbesondere mit Hilfe von kolloidem Palladium durchgeführt wird. Diese Reaktionen sind dadurch besonders wichtig geworden, daß man mit ihrer Hilfe die Doppelbindungen organischer Verbindungen oft glatt auflösen kann, indem zwei Wasserstoffatome sich an die durch Doppelbindung verbundenen Kohlenstoffatome anlagern. Solche katalytische Reduktionen mit kolloidem Palladium oder Platin haben, da sie meist quantitativ verlaufen und den Charakter der Verbindung nicht wesentlich ändern, in der organischen Chemie eine außerordentlich umfangreiche Anwendung gefunden (III. Aufl., Kap. 54).

78. Kolloidreaktionen, bei denen elektrische Wirkungen in den Vordergrund treten.

Hierher könnte man die Peptisationsreaktionen zählen, die schon oben behandelt wurden.

Dann gehören hierher auch diejenigen Elektrolytkoagulationen, bei welchen in erster Linie die Entladung der Teilchen und die damit verbundene Aggregation und weniger die Art der Entladung auffällig in Erscheinung tritt.

A. Elektrolytkoagulation.

Erst ein näheres Studium der Reaktionen selbst ermöglicht es, die Elektrolytfällung in einzelnen Fällen auf chemische Reaktionen zwischen den die Teilchen aufladenden Ionen und den fällenden Ionen von entgegengesetztem Vorzeichen zu erkennen. Wir können demnach die Elektrolytkoagulationen einteilen in zwei Gruppen:

¹ Göttinger Nachrichten 1924. Math.-phys. Klasse, vorgelegt 1. August 1924.

1. Solche mit deutlich erkennbarem chemischen Charakter. Einige Beispiele dafür sind bereits in Kap. 61b und c, ferner in Kap. 66 gegeben.

2. Fällungsreaktionen mit undeutlich oder nicht erkennbarem chemischen Charakter. So die Fällung von Gold, Platin, Arsensulfid usw. mit den verschiedensten Elektrolyten (ausführlicher in Kap. 50, 52 und 68 behandelt worden).

B. Fällung von negativ geladenem Gold durch positiv geladene Eiweißteilchen.

Diese Erscheinungen bilden einen Übergang zu der folgenden Gruppe C. Sie umfaßt eine große Anzahl von interessanten Reaktionen des schwach sauren kolloiden Goldes Au_{Fs} (III. Aufl., Kap. 42 und 45) gegen Eiweißkörper und deren Abbauprodukte, sowie auch von organischen Salzen mit mehreren Stickstoffgruppen im Molekül (III. Aufl., Kap. 45). Der Tatbestand ist hier folgender: Das selbst in schwach saurer Lösung noch negativ geladene Gold kommt mit kleinen Mengen von Eiweißkörpern in Berührung, die in saurer Lösung sich positiv aufladen (also Kationencharakter annehmen). Es tritt sofort Farbumschlag und Fällung des kolloiden Goldes ein.

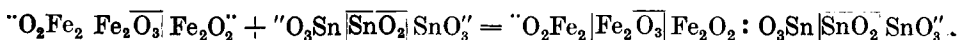
Da diese Eiweißkörper nicht durch Membranen diffundieren, so müßten die vorliegenden Reaktionen zur Gruppe der gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide gezählt werden. Von einer gewöhnlichen Elektrolytfällung unterscheiden sie sich dadurch, daß Überschuß des Fällungsmittels eine Stabilisierung des Goldes gegen Fällung durch NaCl (ohne Farbumschlag oder nur mit geringer Farbänderung) herbeiführt, während gewöhnliche Elektrolyte, im Überschuß zum kolloiden Gold hinzugefügt, stets Koagulation bewirken. Für Kationenwirkung spricht aber andererseits die Ähnlichkeit der unter Farbumschlag erfolgenden Fällung des Goldes und der allmähliche Übergang zur Elektrolytfällung basischer Farbstoffe, wie Fuchsin u. dgl. Deshalb möchte der Verfasser diese Reaktionen als Übergangsglieder zu der gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide ansehen.

C. Gegenseitige Fällung.

Es existieren sehr viele Beispiele der gegenseitigen Fällung von entgegengesetzt geladenen Kolloiden (Literatur s. Kap. 57). Der chemische Charakter der aufladenden Ionen tritt hier ganz zurück gegenüber der auffälligen Wirkung der elektrischen Ladung. Das ist daran zu erkennen, daß positiv geladene Kolloide, gleichgültig, welcher Art, beliebige negativ geladene Kolloide unter Teilchenvereinigung zu fällen vermögen, falls man nur die beiden Kolloide in geeigneten Mengenverhältnissen miteinander mischt. Selbst wenn chemische Reaktionen bei dieser Fällung eine Rolle spielen, so sind sie doch für das Zustandekommen der Flockung unwesentlich. Die chemische Erklärung derartiger Vorgänge stößt auch auf eine Reihe von Schwierigkeiten, auf die hier nur kurz hingewiesen sei und die erst mit der Zeit überwunden werden können.

Stellen wir uns z. B. ein positiv geladenes Eisenoxydteilchen und ein negativ geladenes kolloides Zinnsäureteilchen vor, der Einfachheit halber

werde angenommen, daß die aufladenden positiven Ionen und negativen Ionen in äquivalenten Mengen an den Teilchen vorhanden seien. An Stelle der zahlreichen aufladenden Ionen seien in der folgenden bildlichen Darstellung nur zwei hervorgehoben. Wir nehmen also an, daß ein mit Stannationen aufgeladenes Sekundärteilchen mit einem Eisenoxydteilchen zusammenkommt, welches seine Ladung dem Kation eines basischen Ferrichlorids verdankt. Wenn durch das Zusammentreffen der beiden Teilchen auch die Bildung eines oder mehrerer Ferrioxystannatmoleküle bei günstiger Lagerung der Teilchen möglich wäre, so wird dadurch vollständige Entladung der Teilchen kaum herbeigeführt.



Es ist aus räumlichen Gründen schwer einzusehen, wie die an der Rückseite der Kolloidteilchen befindlichen Stannat- oder Ferrioxydionen in Reaktion treten sollten, falls sie etwa durch Nebervalenzen festgehalten sind.

Will man das Optimum der gegenseitigen Fällung (Kap. 57 und 66,3) aus der vollständigen Neutralisation der Teilchenladungen unter chemischen Gesichtspunkten erklären, so muß man den aufladenden Ionen eine gewisse Beweglichkeit zuschreiben, was sich besser mit der Annahme von Ionenadsorption als mit der Annahme vereinigen läßt, daß Nebervalenzen zwischen Primärteilchen und aufladenden Ionen das Haften der Ionen an den Teilchenoberflächen bedingen.

Wahrscheinlicher ist aber, daß die Kolloidteilchen einen Teil ihrer Ladung behalten und so vereinigt ein polar geladenes Gebilde darstellen, das einerseits positive, andererseits negative Teilchen anzulagern vermag. Ein solcher Vorgang würde auch der Teilchenaggregation, also der Fällung förderlich sein, indem zu der Teilchenattraktion (s. Kap. 54) noch die elektrische hinzutritt. Das Fällungsoptimum, d. h. das Maximum der Koagulationsgeschwindigkeit, würde sich dann leicht daraus erklären lassen, daß bei diesen Vorgängen die elektrische Ladung beider Kolloide annähernd neutralisiert wird, während bei Ladungsüberschuß der positiven oder negativen Kolloidteilchen die Aggregate notwendig eine positive oder negative Ladung erhalten müßten, welche der Teilchenvereinigung hinderlich ist, resp. sie verlangsamt.

Diese größeren und teilweise entladenen Aggregate sind naturgemäß elektrololytempfindlicher als die ursprünglichen Teilchen (Sensibilisierung im Sinne von *Freundlich*. Vgl. auch Anmerkung S. 235).

79. Kolloidreaktionen, bei denen weder elektrische Ladung noch chemische Reaktion deutlich in Erscheinung tritt.

Schutzwirkungen und Fällung.

Hierher gehören die höchst interessanten und für die Kolloidchemie wichtigen Reaktionen, bei welchen sowohl Schutz- wie Fällungswirkungen auftreten können, trotz gleichsinniger Ladung der reagierenden Kolloidteilchen und trotz fehlender chemischer Verwandtschaft zwischen den Teilchen (s. S. 97).

Diese Wirkungen tragen einen durchaus spezifischen Charakter, sind aber nicht auf chemische Verwandtschaft zwischen den Kolloidteilchen zurückzuführen. Der Versuch, sie auf chemische Reaktionen von unbekannten Verbindungen, die die Oberfläche der Teilchen bedecken, zurückzuführen, würde auch noch die Annahme unbekannter Reaktionen erforderlich machen, also vollständig in das Gebiet der Hypothese hinüberführen.

Was hier erforderlich ist, ist ein systematisches Studium dieser Erscheinungen unter Berücksichtigung der chemischen Individualität der reagierenden Teilchen. Die bisherigen Erfahrungen haben, wie schon erwähnt, zu dem Ergebnis geführt, daß die chemische Analogie vollständig versagt. Dagegen haben sich Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, die im wesentlichen auf Grund räumlicher Anschauungen ohne spezielle Annahmen über die Natur der wirkenden Kräfte eine große Zahl von Erscheinungen dem Verständnis näher führten und es ermöglichten, diese übersichtlich zusammenzufassen und frühere Widersprüche aus der Literatur zu beseitigen.

80. Schutzwirkung.

In früheren Auflagen dieses Buches wurde unter anderem erwähnt, daß ein Mittel, der Elektrolytkoagulation des kolloiden Goldes wirksam entgegenzutreten, darin besteht, daß man zu dem Goldhydrosol reversible Kolloide (Schutzkolloide) hinzufügt, die in minimalen Mengen die Koagulation verhindern können. Hieran schließt sich folgende Betrachtung¹:

Gerade diese Eigenart ist es, der für die Erkenntnis der reversiblen Kolloide eine große, noch immer nicht genügend gewürdigte Bedeutung zukommt. Denn die Eigentümlichkeit der Metallteilchen, sich ohne Veränderung der ultramikroskopischen Sichtbarkeit und der sonstigen optischen Eigenschaften mit einem oft nur spurenweise vorhandenen Kolloid derart vereinigen zu können, daß sie weitgehend dessen Reaktionen mitmachen, beweist deutlich, wie wenig begründet die Annahme ist, daß die Schutzkolloide ausschließlich aus feineren, untereinander gleich großen Teilchen bestehen, und wie falsch es wäre, sie im allgemeinen als Molekularzerteilungen nach Art der Krystalloiddösungen anzusehen. Nimmt ja kolloides Gold, welches nur 3 Proz. seines Metallgewichts Gelatine enthält, im wesentlichen die Reaktionen derselben an; es wird durch 10proz. Kochsalzlösung unfällbar, dagegen durch Gerbsäure fällbar. Obgleich also die Amikronen der Gelatine mit Gold vereint sind, zeigen die so gebildeten Komplexultramikronen dennoch die wesentlichen Reaktionen der Gelatinelösung.

Auch eine praktische Anwendung hat die erwähnte Eigenschaft der Metallkolloide gefunden in der Ermittlung der Schutzwirkung, welche reversible und irreversible Kolloide auf das Goldhydrosol ausüben. Die Bestimmung

¹ Vgl. S. 142 der III. u. IV. Auflage dieses Buches.

der Goldzahlen dient zu einer näheren Charakterisierung der Schutzkolloide (vgl. Goldzahlen III. u. IV. Aufl., Kap. 44).

Als Goldzahl wurde diejenige Anzahl Milligramm Schutzkolloid bezeichnet, die eben nicht mehr ausreicht, den Farbumschlag von 10 ccm hochroter Goldlösung Au_F gegen Violett oder dessen Nuancen zu verhindern, welcher ohne Kolloidzusatz durch 1 ccm 10 proz. Kochsalzlösung hervorgerufen wird. Näheres über die Bestimmung der Goldzahl findet man in der III. u. IV. Auflage Kap. 44.

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei hier ausdrücklich erwähnt, daß die Goldzahl zum Vergleich der Wirksamkeit der Schutzkolloide gegen kolloides Gold bestimmter Bereitungsart dient und daß sie dafür hervorragend geeignet ist, denn die Goldzahlen verschiedener Kolloide sind sogar ihrer Größenordnung nach verschieden. Um die geeignete Goldlösung zu erhalten, muß man sich genau an die Vorschriften des Verfassers halten¹. Ein Maß für die Schutzwirkung im allgemeinen geben die Goldzahlen nicht, ein solches kann überhaupt nicht gefunden werden, da die Schutzwirkung eines bestimmten Schutzkolloids gegenüber verschiedenen elektrolytempfindlichen Hydrosolen sehr stark variiert; also von der Natur der verteilten Substanz, aber auch von den Teilchengrößen sowohl des geschützten wie des Schutzkolloids bis zu einem gewissen Grade abhängt. Einem Forscher, der nur nach einem allgemeingültigen Gesetz der Schutzwirkung sucht, wird die Bestimmung der Goldzahl wenig bieten, demjenigen aber, der Schutzkolloide bestimmter Art untersucht, kann sie vorzügliche Dienste leisten, sowohl zum Vergleich derselben untereinander, wie auch zur Feststellung von Zustandsänderungen.

Da bei Seifen und anderen Kolloiden mit geringer Schutzwirkung sich ein sehr starker Einfluß der Teilchengröße des Goldes auf die Wert für die Schutzwirkung bemerkbar macht, so hält der Verfasser es für zweckmäßig, statt des Ausdrucks „Goldzahl“ im allgemeinen den Ausdruck Goldschutzzahl oder Schutzzahl zu verwenden und das Wort Goldzahl nur für diejenigen Schutzahlen zu gebrauchen, die mit Goldhydrosolen Au_F einer mittleren Teilchengröße von annähernd $25 \mu\mu$ gefunden werden².

Bei Anwendung von Goldhydrosolen anderen Dispersitätsgrades wird man zweckmäßig die Teilchengröße hervorheben, z. B. als Au_{10} -Zahl diejenigen Goldschutzzahlen bezeichnen, welche mit Goldteilchen von $10 \mu\mu$ bestimmt wurden. Diesbezügliche interessante Ergebnisse findet man in *Proschs Inauguraldissertation* (Göttingen 1922).

Ganz zu verwerfen sind für die Bestimmung des Goldschutzes „besonders stabile“ unreine Goldhydrosole, die mit überschüssigen organischen Reduktionsmitteln hergestellt werden, da sie sich ganz individuell verhalten können und die ermittelten Zahlen mit den in der Literatur befindlichen nicht korrekt vergleichbar sind.

¹ Vgl. III. und IV. Aufl., Kap. 44 und 124, ferner die neuen Monographien, die weiter unten zitiert sind.

² Schwankungen zwischen 22 und $28 \mu\mu$ sind zulässig.

Theoretischer Teil.

Es gibt zweierlei Arten von Schutzwirkungen, die wesentlich voneinander verschieden sind: die Schutzwirkung gegenüber reinen kolloiden Metallen (und anderen elektrolytempfindlichen Kolloiden) und eine stabilisierende Wirkung, welche zustande kommt, wenn man bei der Herstellung von Metallkolloiden u. dgl. hydrophile Kolloide hinzufügt. In letztem Falle kann ein Kolloid, das auf eine reine kolloide Goldlösung gar keinen Schutz ausübt, also in des Wortes eigentlicher Bedeutung gar kein Schutzkolloid ist, doch zur Entstehung eines kolloiden Metalls Veranlassung geben unter Bedingungen, unter denen das Metall ohne jeden Zusatz als Pulver ausfallen würde.

So vermag das Hydrosol der Kieselsäure die Elektrolytfällung von Gold, Chlorsilber und dgl. nicht zu verhindern, man kann aber bei Gegenwart der kolloiden Kieselsäure leichter kolloide Metalle erhalten als ohne dieselbe (vgl. III. Aufl., Kap. 59).

Es ist sehr naheliegend, diese Art Schutzwirkung auf die besonderen, bei Entstehung derartiger unreiner Metallkolloide obwaltenden Verhältnisse zurückzuführen.

Mischt man wenig Goldchlorid mit viel kolloider Kieselsäure, so wird ein beträchtlicher Teil des genannten Salzes von den Amikronen der Kieselsäure sorbiert werden und bei der Reduktion mit derselben vereinigt bleiben: Man erhält so ein Sol mit Kieselsäureamikronen, an welchen das metallische Gold von seiner Entstehung her haftet, oder auch Sekundärteilchen, die mit Metall durchsetzt sind; und solche Zerteilungen können eine beträchtlich feinere Struktur und größere Beständigkeit besitzen, als das ohne kolloides Oxyd hergestellte disperse System, selbst wenn — wie hier — das hydrophile Kolloid gar kein eigentliches Schutzkolloid ist.

Verwendet man zur Herstellung von geschützten Metallkolloiden wirkliche Schutzkolloide, so können noch viel kompliziertere Verhältnisse eintreten: neben eigentlicher Schutzwirkung noch Adsorption der Metallsalze sowie auch chemische Reaktion unter Bildung von Verbindungen, die ihrerseits der Reduktion unterliegen und zu neuen, in den Einzelheiten noch nicht genügend erkannten Erscheinungsformen führen können.

Ähnliches gilt von der Anwendung überschüssiger organischer Reduktionsmittel, die leicht in hochmolekulare Verbindungen übergehen und dann ähnlich wie Schutzkolloide wirken. Solche Verfahren führen zwar leicht zu elektrolytunempfindlichen, aber auch recht unreinen Metallhydrosolen, die sich zu wissenschaftlichen Zwecken wenig eignen, weil ihnen die charakteristischen Eigenschaften des von Schutzkolloiden freien kolloiden Goldes fehlen.

Auf diese Arten stabilisierender Wirkung hydrophiler Kolloide bei der Herstellung von kolloiden Metallen wollen wir uns hier nicht weiter einlassen, sondern nur die eigentliche Schutzwirkung, für welche die Goldzahl ein Maß abgibt, in Betracht ziehen.

Über das Wesen dieser Schutzwirkung hat sich der Verfasser¹ bereits auf der Naturforscherversammlung 1901 auf Grund einer umfangreichen Unter-

¹ R. Zsigmondy: Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte. Hamburg 1901, S. 168 bis 172.

suchung dahin geäußert, daß sie entweder darauf zurückzuführen ist, daß ein Goldteilchen mit mehreren Teilchen des Schutzkolloids oder umgekehrt ein Teilchen des Schutzkolloids mit mehreren Teilchen des kolloiden Goldes zusammentritt.

Es sind dann noch mehrere andere Hypothesen über die Natur der Schutzwirkung ausgesprochen worden. So haben *Bechhold*¹, *Neisser* und *Friedemann*² die Schutzwirkung gegen das Ausfällen von Bakterien, Suspensionen usw. auf Ausbildung einer homogenen Umhüllung der suspendierten Teilchen durch das Schutzkolloid zurückgeführt. Wenn diese Erklärung für grobe Zerteilungen auch ohne weiteres angenommen werden kann, so ist sie doch nicht stichhaltig bei solchen geschützten Ultramikronen, deren Dimensionen den molekularen nahe stehen. Es haben ja auch die Teilchen des Schutzkolloids eine gewisse Größe, die um so mehr in Betracht kommt, je kleiner die zu schützenden Ultramikronen sind, und eine homogene Umhüllung eines Goldteilchens durch Gelatineteilchen, welche größer sind als diese selbst, wäre nur dann denkbar, wenn die Gelatineteilchen noch die Eigenschaften einer vollkommenen Flüssigkeit hätten und bei der Berührung mit dem Golde dieses umfließen würden. Eine solche Anschauung ist aber durch nichts gestützt, im Gegenteil höchst unwahrscheinlich (vgl. III. u. IV. Aufl. Kap. 127, Ultramikroskopie der Gelatine).

Neisser und *Friedemann* haben dann noch gemeint, daß nur entgegengesetzt geladene Kolloide Schutzwirkung aufeinander ausüben können. Auch diese Anschauung entspricht nicht den Tatsachen, im Gegenteil, es können gleichgeladene Kolloide oft eine viel größere Schutzwirkung ausüben als entgegengesetzt geladene. Dieser Umstand ist von *Billitzer*³ berücksichtigt worden, der auf Grund der gleichen elektrischen Ladungen der Einzelteilchen annimmt, daß die Teilchen des zu schützenden und des Schutzkolloids sich überhaupt nicht miteinander vereinigen, sondern daß die Schutzwirkung auf eine Adsorption des fällenden Elektrolyts durch das Schutzkolloid zurückzuführen sei. Auch diese Annahme ist hinfällig, was ohne weiteres daraus hervorgeht, daß ein gutes Schutzkolloid noch Schutz gegen das millionenfache Gewicht eines fällenden Elektrolyts auszuüben vermag.

Man muß vielmehr eine Vereinigung zwischen den Teilchen des Schutzkolloids und des Goldes auch bei gleichgeladenen Ultramikronen annehmen, nicht nur wegen der enormen Wirkung minimaler Mengen von Schutzkolloid, sondern auch aus anderen Gründen⁴.

Beweise für die
Vereinigung
von Metall und
Schutzkolloid.

Zunächst hat sich der Verfasser schon 1900 davon überzeugt, daß Goldblech tatsächlich Gelatine absorbiert und sich mit einer schützenden Schicht bedeckt, die selbst durch kochendes Wasser nicht zu entfernen war und die Amalgamation der behandelten Schicht verhinderte.

¹ *H. Bechhold*: Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 385 bis 423 (1904).

² *M. Neisser* und *U. Friedemann*: Münch. med. Wochenschr. **54**, 465 bis 469, 827 bis 831 (1903/4).

³ *J. Billitzer*: Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 129 bis 166 (1905).

⁴ Daß gleichgeladene Teilchen sich vereinigen können, ist inzwischen vielfach bestätigt (s. S. 145).

Direkte Beweise für eine erfolgte Vereinigung wurden dann durch Beobachtung der Abhängigkeit der Schutzwirkung von der Konzentration und der Dauer der Einwirkung der beiden Kolloide erbracht. Würde Schutzwirkung ohne Teilchenvereinigung, also ohne Wirkung der Teilchen aufeinander eintreten, so müßte sie im ersten Moment nach dem vollständigen Vermischen bereits im vollen Umfange vorhanden sein. Der Versuch lehrt aber, daß die Schutzwirkung gleich nach dem Vermischen der Kolloide noch unvollkommen ist und erst nach einiger Zeit (welche die Teilchen zu ihrer Vereinigung brauchen) vollständig wird¹.

Die Konzentration, in welcher das Schutzkolloid auf das kolloide Gold einige Minuten lang einwirkt, ist von Einfluß auf die Goldzahl selbst dann, wenn man nachträglich (vor Zusatz des Natriumchlorids) die Mischungen soweit verdünnt, daß sie in ihrer Zusammensetzung identisch werden.

So wirken 15/1000 mg Gelatine auf 10 ccm Goldlösung Au_p nicht schützend, wenn man sie in 23 ccm Wasser gelöst mit der Goldlösung mischt; sie wirken aber schützend, wenn sie in 3 ccm gelöst der Goldlösung zugesetzt und nach 10 Minuten die fehlenden 20 ccm Wasser hinzugefügt werden.

Tabelle 19.

Gelatinelösung von 0.0005 % Gehalt.

	a Kolloid ccm	b H_2O mit der Ge- latinelösung gemischt ccm	c Auf Nr. 75 - ccm	d H_2O unmittelbar vor Koch- salzzusatz zugesetzt ccm	e NaCl ccm	f Farbe	g Zeit, ver- flossen von der Mischung von a, b und c an bis zum Zusatz von e
A	3	—	10	—	1,3	Rot	10 Mi- nuten.
B	3	—	10	20	3,3	Rot	
C	3	20	10	—	3,3	Violett	

Also nicht die bloße Gegenwart der Gelatine wirkt schützend, erst durch ihre Wirkung auf das Gold kommt der Schutz zustande. Wir haben es mit einem Vorgang zu tun, der von der Konzentration des wirksamen Kolloids und von der Zeit abhängig ist. Der eingetretene Schutz bleibt trotz nachträglicher Verdünnung (vor dem Natriumchloridzusatz) bestehen. Dies alles spricht im höchsten Maße für Teilchenvereinigung.

Endlich läßt sich die Teilchenvereinigung auch direkt ultramikroskopisch nachweisen, wenn die Teilchen des Schutzkolloids groß genug sind. Eine solche Vereinigung ist z. B. beim Gel der Tonerde und kolloidem Golde beobachtet worden, ferner bei Gelatine und Gold, wenn man Gelatinelösungen mit sehr großen Teilchen anwendet². Hier also tritt der zweite Fall der Schutzwirkung ein, daß mehrere Goldteilchen sich mit einem Teilchen des Schutzkolloids vereinigen. Trotz eintretender Sedimentation ist das Gold gegen den Farbumschlag durch Kochsalz geschützt.

Einfluß der Kon-
zentration des
Schutzkolloids.Direkte Beob-
achtung der
Teilchenver-
einigung.¹ R. Zsigmondy: Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 713 (1901).² III. Aufl., S. 172, 357 und 364.

Nach allem Angeführten kann es keinem Zweifel unterliegen, daß bei der Schutzwirkung eine Vereinigung von Teilchen des Schutzkolloids mit denjenigen des zu schützenden stattfindet, und daß die Art der Vereinigung abhängig ist von Größe und Zahl der Teilchen der reagierenden Kolloide. Diese Teilchenvereinigung hat zur Folge, daß im allgemeinen das geschützte Kolloid seine charakteristischen Reaktionen (irreversible Zustandsänderung beim Eintrocknen, Elektrolytempfindlichkeit usw.) einbüßt und nunmehr alle charakteristischen Reaktionen des Schutzkolloids mitmacht. Ist das Schutzkolloid durch bestimmte Reagenzien unfällbar, so wird auch das geschützte Gold unfällbar; ist es dagegen durch andere fällbar, so fällt auch das geschützte Gold gemeinsam mit dem Schutzkolloid.

Weitere Beweise dafür, daß die Schutzwirkung auf Teilchenvereinigung beruht, sind von *A. de Gregorio Rocasolano*¹ durch Feststellung der Verminderung, welche die katalytische Wasserstoffsuperoxydzersetzung des Platins durch Schutzkolloide erleidet, ferner von *Th. Irdale*² auf gleichem Wege erbracht. *Irdale* bestimmt die „Hemmungszahlen“³ verschiedener Schutzkolloide und findet eine bemerkenswerte Beziehung zu den Goldzahlen.

*Jacques Loeb*⁴ hat an anderen Systemen Versuche anderer Art angestellt, die gleichfalls für Teilchenvereinigung sprechen. *Loeb* mischte wässrige Suspensionen mikroskopischer Teilchen von Kollodium mit wässrigen Lösungen von Gelatine und „kristallinen“ (wohl kristallisiertem) Ovalbumin und wies durch Fällungsversuche (bei bestimmter Wasserstoffionenkonzentration) nach, daß die mit Gelatine geschützten Suspensionen sich wie Gelatinelösungen verhalten, die mit Ovalbumin versetzten aber wie durch Hitze denaturiertes Ovalbumin⁵.

Loeb sucht in Anlehnung an die Ideen von *Langmuir* (Kap. 35) in bestimmten Gruppen der Moleküle die Ursache der Schutzwirkungen. Er unterscheidet zwischen „wässrigen Gruppen“, d. h. Gruppen, die eine starke chemische Affinität zum Wasser haben und „öiligen Gruppen“ (z. B. Kohlenwasserstoffgruppen), „deren Affinität zueinander größer als zum Wasser ist“.

Wenn Verfasser es auch für wahrscheinlich hält, daß einzelne Gruppen der Moleküle wesentlich das Verhalten der in Kontakt kommenden Substanzen gegeneinander beeinflussen, so möchte er doch aus verschiedenen Gründen (s. S. 98) die Annahme ablehnen, daß derartige Erscheinungen in dieser Allgemeinheit auf chemische Reaktion zurückzuführen seien⁶.

¹ *A. de Gregorio Rocasolano*: Göttinger Nachrichten. 1925.

² *Th. Irdale*: Journ. Chem. Soc. London **121**, S. 1536—1542, August (25/5) (1922) Referat im Chem. Zentralbl. **1**, 283 (1923).

³ d. h. den Prozentgehalt an Schutzkolloiden, welcher sich eben als ungenügend erweist, um die katalytische Wirkung zu verhindern.

⁴ Die Eiweißkörper. Berlin 1924.

⁵ Letzteres steht im Zusammenhang mit dem von *Ramsden* (Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 336 (1904) gemachten Beobachtungen, daß Proteine auch an freier Oberfläche feste Häutchen geben und dabei irreversible Zustandsänderungen erleiden.

⁶ Auf zahlreiche andere Einwände gegen die in der *Loeb'schen* Monographie ausgeführten Gedankengänge möchte Verfasser vorläufig nicht eingehen.

Wir wollen sehen, wie man ohne spezielle Annahme über die Natur der bindenden Kräfte zu einer einfachen Erklärung zahlreicher auf diesem Gebiete gemachter Beobachtungen kommen kann, wobei wir den kursiv gedruckten Erfahrungssatz (S. 230) unserer Betrachtung zugrunde legen, unter Berücksichtigung des in Kap. 18 erwähnten Einflusses der Teilchenabstände auf die Farbe des Goldes.

Wir nehmen im Folgenden an, daß Anziehungskräfte, deren Natur noch näher zu ergünden ist, auf alle Fälle eine Teilchenvereinigung zwischen Gold und Schutzkolloid herbeiführen, und betrachten die Fälle, welche sich ergeben können, wenn Anzahl und Größe der Teilchen sowohl des Schutzkolloids wie des kolloiden Goldes variiert werden.

Betrachten wir zunächst die wechselseitige Einwirkung von großen Teilchen des Schutzstoffes und kleineren Goldteilchen (z. B. Gel der Tonerde oder submikroskopische Gelatineteilchen, die man nach einer in der III. Aufl. S. 357 erwähnten Methode erhalten kann, gemischt mit Goldhydrosol). Je nach dem Verhältnis

$$V = \frac{Z_G}{Z_S} = \frac{\text{Zahl der Goldteilchen}}{\text{Zahl der Schutzkolloidteilchen}}$$

in der Volumeneinheit werden verschiedene Erscheinungen zu beobachten sein.

A. Kommen auf ein Teilchen des Schutzstoffes nur wenige kleinere Goldteilchen, so werden sich diese an jenes anlagern, ohne merkbaren Farbumschlag (Fig. 35).

B. Ist V aber groß, sind viele Goldteilchen vorhanden, die die Oberfläche des Schutzkolloidteilchens dicht bedecken, so wird Farbänderung von Rot nach Violett oder Blau eintreten, da dann die Goldteilchen sich berühren oder wenigstens weitgehend annähern, was nach Kap. 18 Farbänderung herbeiführt (Fig. 36). Im Falle A wird Schutz des Goldes gegen Farbumschlag durch Kochsalzzusatz eintreten, da die Goldteilchen an bestimmten Stellen des Schutzstoffes festgehalten sind, und eine große Annäherung der Metall-Ultramikronen, die zur Farbänderung führen würde, trotz der Entladung des Goldes durch die Elektrolyten nicht stattfinden kann.

C. Ist das Verhältnis V sehr groß, wird Z_S klein gegen Z_G , so wird nur ein Teil des Goldes sich mit dem Schutzstoffe vereinen können und der andere Teil frei bleiben. Man wird mit Abnahme der Zahl Z_S eine Abnahme der Farbänderung des Goldes beobachten können, und nach Kochsalzzusatz ein Blauwerden des Systems, da die freien Goldteilchen nunmehr der Elektrolytkoagulation unterliegen.

Zur Prüfung dieser Voraussage hat E. Joël eine Reihe von Versuchen angestellt. Konstante Mengen A_{F_1} wurden mit abnehmenden Mengen einer

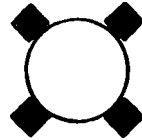


Fig. 35.

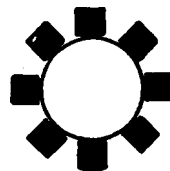


Fig. 36. Großes Gelatineteilchen mit angelagerten Goldteilchen. Farbumschlag.

Suspension von reinstem Aluminiumoxydhydrat oder von grobteiliger¹ Gelatine gemischt. Alle die oben beschriebenen Erscheinungen wurden tatsächlich beobachtet².

In der Regel verwendet man zur Ermittlung der Goldzahlen Goldhydrosole von etwa $25 \mu\mu$ mittlerer Teilchengröße, und die Teilchen des Schutzkolloids sind oft kleiner und meist zahlreicher als die ersten; dann wird das Goldteilchen mit den Teilchen des Schutzkolloids umkleidet, wie das Fig. 37 zeigt.

Fig. 38 stellt die eben geschilderten Verhältnisse dar, wenn Gold und Gelatine annähernd gleiche Größe haben. Im Beispiel Fig. 38 a überwiegt die Zahl der Gelatineteilchen die der Goldteilchen (Schutzwirkung).



Fig. 37. Kleine Gelatineteilchen, ein Goldteilchen bedeckend.

Die Zahl der Gelatineteilchen nimmt von a nach d hin ab und wir haben der Reihe nach (namentlich wenn die nicht dargestellten Zwischenstufen berücksichtigt werden) abnehmenden Schutz, Beginn der Farbänderung (38 b), weitgehenden Farbumschlag gegen Blau (evtl. unter Sedimentation, 38 c), endlich abnehmende Farbänderung (38 d) und die „indifferente Zone“, wenn die meisten Goldteilchen noch frei bleiben und weder geschützt noch aggregiert sind. Im Falle 38 a wird Kochsalz keine Fällung herbeiführen, im Falle 38 d aber Farbumschlag nach Blau und Fällung.

Eine gegenseitige Fällung unter Farbänderung könnte selbst bei gleichsinniger elektrischer Ladung auch im Falle 38 b oder bei noch etwas größerem

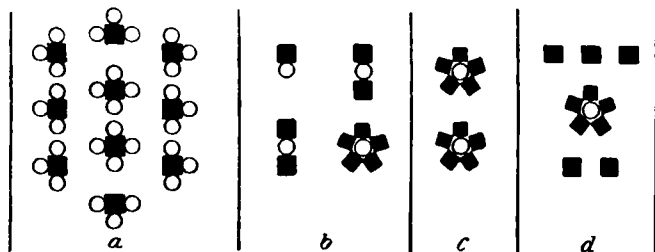


Fig. 38.

Z_s eintreten, falls die mit Gelatine vereinten Goldteilchen sich an andere derselben Art anlagern und so Flocken oder kettenartige Gebilde entstehen, die bei genügender Größe sedimentieren könnten. In der Tat hat Joël beobachtet, daß die Fällungszone sich öfters ziemlich nahe an die Grenze der Schutzwirkung anschließt.

Feinteilige Gelatine in wässriger Lösung zeigt wohl Schutzwirkung, aber keine Farbänderung (keine Fällungszone) und ebenso verhalten sich andere Schutzkolloide wie Serumalbumin, Gummi arabicum, Handelsdextrine u. a.

¹ Dies Wort ist nur relativ zu nehmen. Über die Herstellung von Gelatinelösungen verschiedenen Zerteilungsgrades s. III. Aufl., S. 356 bis 357.

² Zsigmondy und Joël: Zeitschr. f. physik. Chemie **113**, 302 (1924).

Bei feinteiliger Gelatine wie bei Globulin, Edestin, auch Hämoglobin kann man durch Zusatz von unterschwelliger (d. h. zur Koagulation des Goldes für sich nicht ausreichende) Chlornatriumkonzentration zum Eiweiß Farbenänderung und Fällung herbeiführen („Sensibilisierung“)¹.

Als anschauliche Erklärung dieser Wirkung kann angenommen werden, daß die Konzentration des Chlornatriums in der Nähe der Eiweißteilchen im Sinne von *Fischer* und *Fodor* erhöht wird und so auf das Gold stärker wirkt als bei Abwesenheit des betreffenden Proteins, oder man kann im Sinne von *J. Loeb* vermuten, daß die „wässrigen Gruppen“ des Eiweißes durch das Salz beeinflusst werden, wodurch jenes einen mehr hydrophoben Charakter annehmen und zur Teilchenvereinigung mehr disponiert werden würde als vorher, oder man könnte beides zugleich annehmen oder noch andere Hypothesen aufstellen. Welche Vorstellung man sich auch machen mag, die Tatsache bleibt bestehen und sie hat Bedeutung gewonnen in der medizinischen Diagnostik bei der Prüfung der Rückenmarksflüssigkeit nach der *Lange*schen Methode. Diese und viele andere Dinge sind näher erörtert in der zitierten Abhandlung und ausführlich in einer Monographie von *E. Joël*²; dort ist auch eine Erklärung gegeben für die Verschiebung der Maxima der Fällungszone mit verschiedenen Dispersitätsgraden des kolloiden Goldes. Über die Schutzwirkung und Goldzahl wird auch in einer demnächst erscheinenden Monographie von *Zsigmondy* und *P. A. Thiessen* „Das kolloide Gold“ näher berichtet³.

¹ Diese Sensibilisierung unterscheidet sich von den in *Freundlich*s Kapillarchemie besonders berücksichtigten Fällen (Wirkung entgegengesetzt geladener Kolloide), denn *Joël* fand im Gegensatz zu der bei *Freundlich* (Kapillarchemie II. Aufl., S. 802) vertretenen Auffassung, daß auch ein alkalisches Gold, nach dem Formolverfahren bereitet, durch Gelatine unter bestimmten Bedingungen koaguliert und unter anderen sensibilisiert werden kann.

² *E. Joël*: Das Gold in Biologie und Medizin. Leipzig 1925.

³ Beide Monographien werden in der Sammlung des Verfassers „Kolloidforschung in Einzeldarstellungen“ (Leipzig), Akademische Verlagsgesellschaft erscheinen.

Autorenregister.

A

- Adam*: Lagerung der Moleküle (an Oberflächen) 112.
Ambrohn, H.: Doppelbrechung gedehnter Gelatine 56; Gefrieren von Kolloiden 71; Stäbchendoppelbrechung 74; Doppelbrechung der Ramiefasern 78.
 — und *Zsigmondy*: Dichroismus der goldhaltigen Gelatine 53.
Anderson, John: Untersuchung über Kieselsäuregele 74.
Appleyard: Adsorption 86.
v. Arkel: Koagulation 158; Wanderungsgeschwindigkeit 143.
Arrhenius: Adsorption 91, 99, 108, 122; Diffusion 138.
Askenasy: Flüssigkeitshüllen 102.

B

- Bachmann, W.*: Strukturen von wässrigen Seifengelen 58; Ultramikroskopie der Ferrichloridlösungen 189; Gelstrukturen 210.
McBain: ionic micel 171; Sorption 87.
Bansfield: Flüssigkeitshüllen 102.
Barus: Elektrische Ladung 165.
Baston und *Bishop*: Sedimentation (*Perrin*'sches Verteilungsgesetz) 131.
Baumann: Elektrolytfällung bei überschüssigem Peptisationsmittel 194; *Casius*'scher Purpur 42.
Baurmann und *Thiessen*: Struktur im Glaskörper des Auges 59.
Bechhold: Ultrafiltration 25; Porengröße 63; Schutzwirkung 230; Gegenseitige Fällung 163; Schichtungen in elektrolythaltigen Gallerten 219.
Becker, K. und *W. Jancke*: Röntgenaufnahme von Krystallen der Fettsäuren 79.
Bemmelen van: Druckkonzentrations-Diagramme 73, 101; Sorption 85, 86; Sorption von Dämpfen 100; Wasserhüllen 103, 104.

Berényi: Sorption 99.

Berthollet: Chemische Verbindung 96.

Bhatnagar: Inversion von Emulsionen 49.

Billitzer: Teilchenladung 140, 144, 146, 167; Schutzwirkung bei gleichgeladenen Kolloiden 230.

Biltz, Martin: Wanderungsgeschwindigkeit 142; Ladung der Teilchen 148.

— *W.*: Kollodiumultrafilter und Osmometer 23, 29; Adsorption 86, 92, 98, 122; Gegenseitige Fällung 162f.; Osmotischer Druck 138; Ladung der Teilchen 148.

— und *Steiner*: Sorption 122.

— und *Vegesack*: Sorption 138.

Bishop: siehe *Baston*.

Bjerrum: Chromoxydsol 206.

Bodländer: Schwellenwert 150.

Born, M.: Flüssigkeitshüllen 102; Hydratation 198.

Borrel: Kollodiumfilter 171.

Boussinesq: *Brown*'sche Bewegung 127.

Boyle-van't Hoff: Gesetz 85, 124—126, 131, 134.

Bredig: Wanderungsgeschwindigkeit 140; Teilchenladung 144, 165; Koagulation 153; Elektrische Ladung 167.

Brown: Bewegung 127, 176.

Bütschli: Wabentheorie 39, 56; Gelstruktur 55; Mikroskopische Untersuchungen 57; Quellung 105.

Burton: Wanderungsgeschwindigkeit 140, 141; Entladung der Teilchen 145, 146.

C

Cantoni: *Brown*'sche Bewegung 127.

Chayman: Ladung der Teilchen 148f.

Clayton, W.: Inversion von Emulsionen 49.

Coehn: Ladungsgesetz 103; Elektrische Überführung 139, 140, 141f.; *Nernst*-*Coehn*-Apparat 145.

— und *Lotz*: Elektronenladungen 166.

Collander, R.: *Pfeffer*'s Theorie, Semipermeabilität 66, 67.

Costantin: Teilchenabstoßung 126.
Cotton und *Mouton*: Krystallinischer Charakter der Submikronen 189; Les Ultramicroscopes 11; Längliche Gestalt der Einzelteilchen 53; Wanderungsgeschwindigkeit 140; „Mizelle“ 170f.
Couette: Viscosimeter 211.

D

Debye: Adsorption 99.
 — *-Scherrer*: Methode der regellos orientierten Teilchen 52, 77, 109; Röntgenspektren amorpher Niederschläge 216.
 — und *Hückel*: Beweglichkeit der Teilchen 149.
Descoudres: Oberflächenspannung 117.
Dhar: Flüssigkeitshüllen 102.
Diesselhorst, *Freundlich* und *Leonhardt*: Gestalt der Primärteilchen 53.
Doerinckel: Koagulationswärme 212f.
Donnan und *Harris*: Osmometer 29.
 — *F. G.*: Beständige Emulsionen 48; Membrangleichgewichte 137, 201f.
Donau: Brownsche Bewegung 127.
Duin, van: siehe *Krutz*.
Du Bois-Reymond: Adsorption 84.
Duclaux, J.: Kollodiumultrafilter und Osmometer 23, 28; Osmotischer Druck 138; Wanderungsgeschwindigkeit 142; - Begriff „Mizelle“ 169, 171f.; Filtration von koll. Eisenoxyd 183; „Mizelle und intermizellare Flüssigkeit“ 183; Aktiver Anteil 193.

E

Ehrenreich: Sorption 123.
Ehringhaus: siehe *Wintgen*.
Einstein: Zähigkeit, Formel 209f.; Theorie der Brownschen Bewegung 36; Brownsche Bewegung, Formel 124, 127, 128, 129.
Eitel: siehe *Lorenz*.
Ellis: Wanderungsgeschwindigkeit 142; isoelektrischer Punkt 145; Koagulation -153.
Engelmann: Adsorption 93.
Euler: Adsorption 100.
 — und *Ruthberg* 120.
 — und *Zimmerlund* 120.

F

Fajans: Adsorption 93; Flüssigkeitshüllen 102; Hydratation 198.
 — und *K. v. Beckerath*: Spezifische Aufladung von Kolloidteilchen 196, 199.

Fajans und *Franckenberger*: Besetzungsdichte bei Adsorption von Silberionen d. Bromsilber 79.
Faraday: Lichtkegel 8; Goldsole 70.
Ficker, M.: Isolierung von Toxin durch Membranfilter 27.
Fischer: Einfluß der Gefriertemperatur auf Lebewesen 72.
 — und *Fodor*: Konzentration des Chlornatriums in der Nähe der Eiweißteilchen 235.
Flade, Fr.: Gallerten aus malonsaurem Barium 59.
Flüchtbauer: Mischungen im kritischen Gebiet 49.
Fodor: siehe *Fischer*.
Frank: siehe *Rodewald*.
Frankenheim: Gelstruktur 55; Adsorption 84, 87.
Franz: β -Zinnsäure 46; Neuere Untersuchungen über β -Zinnsäure 183.
Fricke: Flüssigkeitshüllen 102.
Friedemann: siehe *Neisser*.
Frey: siehe *Kohlschütter*.
Freundlich: Lyophobe Kolloide 32; Inversion von Emulsionen 49; Kapillarchemie 66, 82, 85, 86, 90, 91, 97, 99, 103, 109, 114, 117, 122, 167, 220; Elektrolytkoagulation 150, 153; Langsame Koagulation 157f.; Wertigkeitsregel 160, 161f.; Gegenseitige Fällung 164; Symbol der Mizellen 178; Betrachtungen über Schwefelhydrosol 186; Doppelschicht 197; Erklärung der Wertigkeitsregel 199.
 — und *Ishizaka*: Langsame Koagulation 157; Viscositätszunahme 210.
 — und *Schucht*: Adsorptionsrückgang (Krystallisation) 159; Schichtungen in elektrolythaltigen Gallerten 219.
 — und *Hase*: Adsorptionsrückgang (Krystallisation) 159.
 — und *Nathanson*: Gegenseitige Fällung 164.
 — und *Schalek*: Verschiebungselastizität bei Zähigkeitsmessungen 212.
 — und *Seifritz*: Elastische Eigenschaften bestimmter Hydrosol 212.

G

Galecki: Wanderungsgeschwindigkeit 140 bis 142; Isoelektrischer Punkt 145—147; Koagulation 151; langsame Elektrolytkoagulation 158; Wertigkeitsregel 161f.
 — und *Kastorskiy*: Gegenseitige Fällung 164.

Gallon: Brett 134.
Gann: Koagulation 157, 159.
Garrett: Bestimmungen mit dem Kapillarviscosimeter 212.
Georgievics, v.: Adsorption, Sorption 86, 123.
Gibbs: Theorem 117, 118.
Glaxelli: Peptisierbarkeit des Zinnsäuregels 188.
Goerz: Kryställchenfreies Glas 78.
Gouy: Brownsche Bewegung 127; Ladung der Teilchen 148f.
Graham: Dialysator 2, 21; Definitionen 3f.; *Grahams* Anschauung 4, 6; Koll. Ton-erde 70; Diffusion 138; Peptisation des Ferrioxhydrogels 185; Gegenseitige Fällung 162; Temperaturerhöhung bei Kieselsäurekoagulation 212; Definition der Peptisation 223.
Grundmann: Wanderungsgeschwindigkeit 142.
Gurwitsch: Verteilung 91.
Gustaver, Bror.: Sorption 100f.
Gutbier, Huber und Schieber: Dialysator mit Rührer 22.

H

Haber: Teilvalenzen 196; Entstehung von Niederschlägen 216.
Hahn und O. Müller: Methode zur Untersuchung von Gelen 79.
Haller: Färberei, Adsorption 98.
Hardy: Wabentheorie 56; Tröpfchenbildung 58f.; Osmotischer Druck 139, 140; Lehre vom isoelektrischen Punkt 144, 145, 152.
Hase: siehe *Freundlich*.
Hatschek: Koagulation 151; Viscosität 209.
— und *Simon*: Krystallbildung in Gelen 218f.
Hausmann: Schichtungen in elektrolythaltigen Gallerten 219.
Hedges: Sedimentation 131.
Heinz: Zinnsäure 170, 183; Teilchengröße der Zinnsäure 194.
Helmholtz: Theorie der Doppelschicht 143, 149, 171.
Henri, Victor, Lalou, Mayer und Stodel: Gegenseitige Fällung 163.
Henry: Gesetz 82, 85, 86.
Herzog: Diffusion 138.
— und *Jancke*: Untersuchungen nach der *Debye-Schererschen* Methode 78.
Hess: Viscosimeter 211f.
Hevesy, v.: Flüssigkeitshüllen 102.
Hittorf: Überführung 170, 173.

Höber, Suspensionskolloide 32.
van't Hoff: *Boyle-van't Hoff'sches* Gesetz 134, 135.
Horowitz: Sorption 120.
Hückel, E.: Wanderung der Teilchen 149.
Hüfner, G. und E. Gansser: Osmometer 29.

I

Ignatovsky, W. v.: Spiegelkondensor 12.
Inouye: Sedimentation 132.
Irdale: Hemmungszahlen 232.
Ishizaka: siehe *Freundlich*.
Izaquirre: siehe *Ostwald*.

J

Jander: Analysenresultate mit Membranfiltern 27.
— *G. und H. Stuhlmann*: Analyse mit Membranfiltern 27.
Jentsch: Konzentrischer Kondensor 12.
Joël: Verschiedene Erscheinungen bei der Schutzwirkung 233; Das kolloide Gold in Biologie und Medizin 235.
Jong, de: Flüssigkeitshüllen 104.
Jones: Flüssigkeitshüllen 102.
Jordis: Dialysator 21; Elektrische Ladung 165; Ähnlichkeit der Peptisation mit Salzbildung 177.

K

Kastorskiy: Gegenseitige Fällung 164.
Kattein: Osmotischer Druck 138.
Katz: Quellung 106, 109.
— und *Mark*: Quellung 109.
Kayser: Adsorption 84.
Keller: Wanderung der Teilchen 139.
Köhler: Schichtungen in elektrolythaltigen Gallerten 219.
Köster: Reaktionen auf Oberflächen 115.
Koch: Bakteriendichtigkeit der Membranfilter 28.
Kohlrausch: Flüssigkeitshüllen 102; Gesetz 174.
Kohlschütter: Sorption bei kolloiden Oxyden 169; Peptisation des festen Thoriumgels 181, 185.
— und *Frey*: Peptisierbarkeit einer wasserfreien Substanz 188.
Kolthoff: Adsorption 100.
Konowalow: Mischungen im kritischen Gebiet 49.
Kornfeld: Sorption 122.
Kossel: Hydratation 198.
Kühne: Dialysator 21.

Küster, E.: Über Zonenbildung in kolloiden Medien 219f.

Krafft: Natriumstearat 4.

Kruyt, H. R.: Flüssigkeitshüllen 104f.; Sorption 122; Elektrolytkoagulation 150.

— und *de Jong*: Flüssigkeitshüllen 104.

— und *v. Duin*: Sorption 122.

— und *van Arkel*: Wanderungsgeschwindigkeit 143, 158.

— und *I. van der Speck*: Langsame Koagulation 159; Wärmetönungen bei Flockungen 213.

— und *I. M. Kolthoff*: Indikatorreaktionen 214.

L

Lösenbeck: Wanderungsgeschwindigkeit 142.

Lachs, Hilary: Sorption 122f.

Lagergren: Flüssigkeitshüllen 103.

Lalou: siehe *V. Henri*.

Landé: siehe *Lorenz*.

Lange: Methode zur Prüfung der Rückenmarksflüssigkeit 235.

Langmuir: Lagerung der Moleküle in Ölhäutchen 109f., 114, 115; Adsorption 99, 123; Bestimmte Gruppen der Moleküle Ursache der Schutzwirkung 232.

Laplace: Barometrische Formel 130.

Lenard: Flüssigkeitshüllen 103, 211.

Lepkowsky, W. v.: Mischungen im kritischen Gebiet 49.

Leybold: Hochvakuumhähne 73.

Liesegang: Schichtungen in Gelen 218, 220.

Lillie: Herstellung der Kolloidumfilter 24; Osmometer 29; Osmotischer Druck 138.

Limburg: Teilchenwanderung 145.

Lindner: siehe *Picton*.

Littmann: Elektrische Überführung des Kaliums der alkali-peptisierten Zinnsäure 190.

Ljubavin: Kolloides Eisenoxyd 71.

Loeb, Jacques: Osmotischer Druck 137; Teilchenvereinigung bei Schutzwirkung (Die Eiweißkörper) 232; Hypothese z. Schutzwirkung 235.

Lorenz: Pyrosole 20; Adsorption 99; Flüssigkeitshüllen 102; Ionendurchmesser 120; Brownsche Bewegung 124; Konzentrationsschwankungen 132, 136; Leitfähigkeit, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit 174.

— und *Landé*: Adsorption 99.

— und *Eitel*: Konzentrationsschwankungen 132.

Lottermoser: Feste Sole 3; Verhalten des Eisenoxyds beim Gefrieren 71; Adsorp-

tion, Sorption 95, 122; Übersetzung von *Perrin*, „Die Atome“ 131; Gegenseitige Fällung 162; Jodsilber 168.

Lottermoser und *Meyer*: Elektrische Überführung 139.

Lotz: siehe *Coehn*.

Lüppo-Cramer: Ionenadsorption 168.

Ludwig, C.: Quellung 105.

M

Malfitano: Ultrafiltration durch Kolloidiumfilter 23; Elektrische Ladung 165; Ultrafilter 171; Ähnlichkeit der Peptisation mit Salzbildung 177; Leitfähigkeit des kolloiden Eisenoxyds 183.

Marc, R.: Sorption 123.

Mark, H.: siehe *Katz*.

Marks Neidle: Dialysator 22.

Mayer: siehe *V. Henri*.

Mecklenburg: Primär- und Sekundärteilchen 40; Zinnsäure 42, 47; Affine Adsorption 91, 92; Sorption 123. *Brownsche* Bewegung 131.

Meyer: siehe *Lottermoser*.

Meyeringh: Entkeimung von Wasser 28; Bakteriendichtigkeit von Filtern 64.

Michaelis: Teilchenladung 167; Adsorption von Farbstoffen 168f.

— und *Rona*: Adsorption, Sorption 93, 122f.

— und *Ehrenreich*: Sorption 122f.

— und *Lachs*: Sorption 122f.

Mie: Optisches Verhalten disperser Systeme 36.

Molisch: Veränderungen der Pflanzen und Gallerten beim Gefrieren 71.

Moore: Osmotischer Druck 138.

Mouton: Wanderungsgeschwindigkeit 140, 142; Mizelle 170f.

Mukherje: Teilchenladung, Theorie 167, 199.

N

Nägeli: Theorie 37; Gelstruktur 55; Flüssigkeitshüllen 103, 105; Micell und Micellverbände 170, 172, 210.

Nathanson: siehe *Freundlich*.

Neisser und *Friedemann*: Gegenseitige Fällung 163; Schutzwirkung 230.

Nernst: Hydratation der Ionen 102; *Nernst-Coehn*-Apparat 142, 145.

Noyes: Kolloide Suspensionen 32.

O

Ober: Entladung der Teilchen 147.

Odén, Sven: Primärteilchen 176; Viskosität des kolloidalen Schwefels 209.

- Odén* und *Ohlon*: Koll. Schwefel 176.
Ohlon: siehe *Odén*.
Ostermann: Gestalt der Primärteilchen des V_2O_5 52.
Ostwald, Wa.: Inversion von Emulsionen 49.
 — *Wi.*: Adsorption 84, 85; Erklärung der *Liesegang*schen Ringe 220.
 — *Wo.*: Amikronen 14, 15; Disperse Phase 18; Kryosole 20; Ultrafiltration 25; Suspensionskolloide 32; Gelstruktur 55; Adsorption 86, 100, 102; Oberflächenspannung 117, 122; Osmotischer Druck 135; Wertigkeitsregel 160; Viscositätsänderungen 210; Viscosimeter 211f.; Indicatortorreaktionen 214.
 — und *Izaguirre*: Adsorption 100.
Overton: Lipoidtheorie 66.

P

- Paal*: Kolloides Palladium 35.
Paine: Koagulation 157, 158.
Paneth, Vorwerk und *Radu*: Radioaktive Methode auch zur Bestimmung der Adsorption von Farbstoffen 79.
Paneth: Sorption 120—122.
Parker: Osmotischer Druck 138.
Patrik: Adsorption 101.
Pauli, Wo.: Über *Bütschli*s Theorie 57; Eiweiß 140; Elektrische Ladung 105, 165f.
Pelet-Jolivet: Adsorption 94.
Perrin: Sedimentationsgleichgewicht 30; Hydrophobe Kolloide 32; *Brownsche* Bewegung 124, 127, 129, 130; „Die Atome“, Sedimentation 131; Osmotischer Druck 139.
Pfeffer: Semipermeable Membranen 65; Osmotischer Druck 138.
Picton und *Linder*: Osmotischer Druck 139; Entladung der Teilchen 147f.; Wertigkeitsregel 159f.; Gegenseitige Fällung 162; Wärmetönung bei Gelatinierung von As_2S_3 212.
Pihlblad: Farbenänderungen der Farbstoffe bei der Koagulation 214.
Plauson: Kolloidmühle 46; Emulsionen 48.
Pockels: Ölhäutchen 110.
Poiseuille: Gesetz 212.
Polányi: Adsorption 99, 101.
Powis: Flockenartiges Zusammenlagern koagulierender Emulsionen 49; Sekundärteilchen mit flüssigen Primärteilchen 51; Isoelektrischer Punkt 145, 152; Kritisches Potential 161.
Porter: Sedimentation 131.

- Prange*: Wärmetönung bei Koagulation von Silberhydrosolen 213.
Pribram: Flüssigkeitshüllen 103.
Prosch: Schutzwirkung 97; Goldschutzzahlen 228.
Prost: Wertigkeitsregel 159.
Proust: Streit gegen *Berthollet* 96.

Q

- Quincke*: Trübungen 17; Gelstruktur 55f.; Oberflächenspannung 117; *Brownsche* Bewegung 127; Wanderungsgeschwindigkeit 140.

R

- Radu*: siehe *Paneth*.
Ramsden: Irreversible Zustandsänderungen 232.
Raydt: Elektronenladungen 166.
Rayleigh: Theorie der Polarisation 9, 46; Optisches Verhalten disperser Systeme 36; Ölhäutchen 110; Trübe Medien 214.
Regnault: *Brownsche* Bewegung 127.
Reichenbach: Bakteriendichtigkeit der Membranfilter 28.
Reichert: Dunkelfeldbeleuchtung mittels Kondensors 12.
Reinders: Ausschütteln der Kolloide 119; Sorption 123.
Reinke: Quellung 105, 109.
Reissig: Langsame Elektrolytkoagulation 158.
Reitstötter: Koagulationsgeschwindigkeit 153f.
Renard: *Brownsche* Bewegung 127.
Rheinbold und *Wedekind*: Farbstoffe, Adsorption 94.
Riesenfeld: Flüssigkeitshüllen 102.
Roaf: Osmotischer Druck 138.
Rocasolano, Gregorio, A. de: Mizelle 171; Wasserstoffsuperoxydkatalyse 224, 232.
Rodewald: Osmotischer Druck 138.
 — und *Frank*: Flüssigkeitshüllen 104.
Rona: siehe *Michaelis*.
Roth und *Scheel*: Molekulardurchmesser des Wassers usw. 68.
Rotmund: Sorption 122.
Ruff: Sorption 123.
Runge, C.: Adsorption 84.
Ruthberg: siehe *Euler*.

S

- Scherrer*: Größenbestimmung 14, 40; Methode der Anwendung von monochromatischem Röntgenlicht 77, 109.

Schleicher und Schüll: Dialysiermembranen 21.

Schucht: siehe *Freundlich*.

Schmidt-Walter: Adsorption 100.

Schmidt: Adsorption 100.

Schneider: Koagulation des kolloiden Silbers 70; Elektrische Ladung 165.

Schröder: siehe *Tamman*.

Schulze: Wertigkeitsregel 159, 161.

Seddig: Einsteins Formel 129.

Selmi und Raffo: Schwefelsole 186.

Semmler: Bildung von sulfarseniger Säure 185.

Siedentopf: Ultramikronen 12; Gefärbtes Steinsalz 20; Sichtbarmachung von Bakterien 27; Farbenerscheinungen in polarisiertem Licht 53.

— und *Zsigmondy*: Methode der Größenbestimmung 13; Spaltultramikroskop 9.

Siegrist: Sorption 123.

Sieverts: Löslichkeit von SO_2 in Cu 91.

Smoluchowski, v.: Theorie der *Brownschen* Bewegung 36; *Brownsche* Bewegung 124; Theorie der Koagulation 125—128, 216; Sedimentation 131; Konzentrationschwankungen 132f.; Osmotischer Druck 134; Viscosität 209, 211.

Sørensen: Osmotischer Druck 137; Membrangleichgewicht der Proteinhösungen 204.

Speck, van der: Koagulation 159.

Spring: Diffuse Zerstreuung des Lichts 9; Entladung der Teilchen 147; Gegenseitige Fällung 162f.

Steiner: siehe *Biltz*.

Stephenson: Ionenadsorption 168.

Sternberg: Zustandsänderungen 176.

Stodel: siehe *Henri, V.*

Stübel: Krystallisationsprozeß bei Blutgerinnung 59.

Suida: Sorption von Farbstoffen 92, 168f.

Svedberg: Kryosole 20; Sedimentationsgleichgewicht 30; *Brownsche* Bewegung 124, 126, 127—131; Sedimentation 131; Konzentrationschwankungen 132—134; Wanderungsgeschwindigkeit 140; Teilchenladung 142; Entladung der Teilchen 145—147.

Szégvari: Verschiebungselastizität bei Zähigkeitsmessungen 212.

Szyszkowsky: Flüchtige Fettsäuren 114.

T

Tamman: Semipermeable Membranen 65; Reaktionen auf Oberflächen 115; Elektro-

lyse 141; Krystallisation und Entglasung 216.

Thiessen: Reaktionen bei Goldsolen 97.

— Struktur im Glaskörper des Auges 59, siehe auch *Zsigmondy*.

Thomas, A. W. und L. Johnson: Gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide 196.

Thomson: Wärmetönung bei der Koagulation der Kieselsäure 212.

Traube, Moritz: Ferrocyankupfermembran 65f.

Tyndall: Phänomen 9.

V

Varga: Elektrizitätstransport der kolloiden Zinnsäure 170, 173; Alkalipectisation d. Zinnsäure 179, 190; Neuere Untersuchungen an der Zinnsäure 183.

Vegesack: siehe *Biltz*.

Verneuil: siehe *Wyrouboff*.

Voigt: Farbenänderung bei der Koagulation 214.

Vorländer: Hydrolyse des Ferrisulfats 189.

Vorwerk: siehe *Paneth*.

Vries, de: Quellung 105.

W

Wuuls, van der: Gleichung 99.

Waidele, Mosers: Hauchbilder 101.

Walker: Adsorption 86.

Wedekind: siehe *Rheinbold*.

— Adsorption von Farbstoffen 94, 168f.

Weigert: Fluoreszenzlicht 9.

Weimarn, v.: Kryosole 20; Suspensioide 32; Niederschlagsgallerten 59; Ausschütteln der Kolloide 119.

Westgren: Konzentrationschwankungen 126, 134; Sedimentation 131.

— und *Reitstötter*: Koagulationsgeschwindigkeit 153f., 155f.

Whitney: Entladung der Teilchen 147.

Wiedemann und Lüdeking: Koagulationswärme von Kieselsäure 212.

Wiegner: Teilchenzahl in Goldhydrosolen 13; Emulsoide 17; Feine Emulsionen 48; Sorption 122.

Wiener: Stäbchendoppelbrechung 75;

Brownsche Bewegung 127.

Wilke: Sorption 123.

Williams: Adsorption 99f.

Winkelblech: Ausschütteln der Kolloide 118.

Wintgen: Flüssigkeitschüllen 104; Ladung der Teilchen 148; Elektrizitätstransport des kolloid Gelösten 170; Leitfähigkeit 174.

Wintgen und *Biltz*: Heißdialyse 22; Werte für das Elektroäquivalent von Eisenoxydteilchen 190.

— und *Ehringhaus*: Bestätigung der von *Smoluchowski*schen Koagulationstheorie.

— und *Littmann*: Untersuchungen an Zinnsäure 183.

— und *Löwenthal*: Chromoxydsole 192, 207; Gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide 195.

Woudstra: Flüssigkeitshüllen 105.

Wyrouboff: Elektrische Ladung 165.

— und *Verneuil*: Ähnlichkeit der Peptisation mit Salzbildung 177, 180.

Z

Zimmerlund: Sorption 120.

Zsigmondy: Über Lösungs- und Suspensionstheorie 5, 7; Farben der Goldhydrosole 8; Immersionsultramikroskop 10f.; Größenbestimmung 12; Größenunterschiede 14; Einteilung 19; Rubingläser 20; Filtrierapparat 24; Filtration von Wasser mit Membranfiltern 28; Primär- und Sekundärteilchen 39; Feinfilter gegen Farbstoffe 68f.; Adsorption 98;

Brounsche Bewegung 128; Osmotischer Druck 136; Elektrolyse 141; Untersuchungen über Farbstoffe 143; Teilchenladung 144; Koagulation 151, 153, 155, 158; Gründe gegen die Auffassung der Peptisation als Lösungsvorgang unter Salzbildung 178; Bildung von Hydrosol und Hydrogel 188; Gegenseitige Fällung entgegengesetzt geladener Kolloide 196; Keimbildung in Rubingläsern 216. Wesen der Schutzwirkung 229; Ultramikroskopischer Nachweis der Teilchenvereinigung bei der Schutzwirkung 231.

Zsigmondy und *Bachmann*: Membranfilter 26; Fadenstruktur der Seifengele 210.

—, *Bachmann* und *Stevenson*: Vakuumapparat 73f.

— und *Heyer*: Dialysator 22.

— und *Jander*: Membranfilteranalyse 27.

— und *Joël*: Schutzwirkung, Theorie 227, 234.

—, *Wilke-Dörfurt* und *Galecki*: Analytische Ultrafiltration 24.

— und *Thiessen*: Das kolloide Gold 235.

Zunz: Trennung der Albumosen 26.

Sachregister.

A

Absorption 81, 84, 86.
 Adsorption, Austausch 88.
 — affine 91.
 — in Gasen und Flüssigkeiten 83.
 — in porösen Stoffen 83.
 — negative und positive 83, 88.
 — reine 88, 96.
 — von Farbstoffen durch Ultramikronen 26.
 Adsorptionsgleichgewicht 121.
 Adsorptionsisotherme 90.
 Adsorptionsrückgang 159.
 Adsorptionswärme 99.
 Alkogelee 3.
 Alkosole 2.
 Amikronen, Einteilung 12.
 Anätzen des Hydrogels 181.
 Argoferment 213.
 Aufladung 177.
 Ausschütteln der Kolloide 118.
 Aufsagen von Flüssigkeiten 84.
 Autokatalyse 158.

B

Benzopurpurin, Stäbchenform 52.
 Betrachtung des Verhaltens der Hydrosole 182.
 Bewegung der Ultramikronen 128.
 Bildung neuer Ionenarten 177.
Brownsche Bewegung 124, 125, 126, 128, 130, 131, 146, 176.

C

Cassiuscher Purpur 42, 169, 176, 180, 186.
 Chemosorption 82, 83, 88, 95.
 Cromoxydsol 193, 206f.
 Collargol, Röntgenbild 77.

D

Donnansches Membrangleichgewicht 137.
 Dampfdruck, Konzentrations-Isotherme 73, 74.

Dehydration 196, 198.
 Dialysatoren 2, 21f.
 Diffuse Zerstreuung des Lichtes 8.
 Diffusion 124.
 Disperse Phase 18.
 Dissoziation, Teilchenladung durch 143.
 Doppelbrechung 55.
 Doppelschicht, *Helmholtz* 171, 197.
 Druckkonzentrationsdiagramme der Gele 73.

E

Eigenschaften der Gallerten 54.
 — gemeinsame der Kolloide 30.
 Einfluß von Teilchenabständen und Gefüge auf Peptisation 187.
 Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten 34.
 — nach dem Aggregatzustand 18.
 — nach Teilchengröße 17, 18.
 — nach Verhalten beim Eintrocknen 32.
 Elektrische Doppelschicht 166, 171.
 — Ladung und Wasserbindung 105.
 — Ladung bei kolloiden Salzen 196.
 — Ladung 165f.
 Elektroäquivalent 189.
 Elektrochemisches Äquivalent 173.
 Elektrolytfällung bei überschüssigem Peptisationsmittel 194.
 — reine 193.
 Elektrolytkoagulation 150f., 224.
 Elektronenladungen 166.
 Elektrophorese 138.
 Emulsionen 48.
 Entstehung von Gallerten 54.
 Erfrieren pflanzlicher und tierischer Gewebe 72.

F

Fällung, fraktionierte 26.
 — gegenseitige 225.
 Fällungsoptimum 163.

Fällungsreaktionen 193, 225.
 Fällungswert 161.
 Fällungszone 163, 234.
 Färberei 86.
 Farbänderung bei Aggregation 40.
 Farbumschlag 43f., 233.
 Feinfilter gegen Kongorot und Benzopurpurin 68f.
 Filtration von gemischten Kolloiden 26.
 Fischblase 23.
 Flüchtige Fettsäuren 114.
 Flüssigkeitshüllen 82, 167, 102.

G

Galtonsches Brett 134.
 Gefrieren von Gallerten 71.
 Gegenseitige Fällung von sauren und basischen Farbstoffen 164.
 Gelatinechlorid 137.
 Gelatinelösung 233f.
 Gel der Kieleysäure 60.
 Gele, Adsorption 92.
 Gelstrukturen, Theorie derselben 55.
 Gibbs'sche Formel 114.
 Gittervalenzen 198.
 Glaskörper des Auges, Struktur 59.
 Goldhydroxosäure (*Wo. Pauli*) 166.
 Goldhydrosole, stabile 228.
 Goldschutzzahl 228.
 Goldzahl 228.
 Granula 171.
 granule, le 171.
 Grenzflächenerscheinungen 81—123.
 Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen 12.

H

Hämoglobinlösung zur Größenbestimmung der Porenweite 26.
Hardyscher Satz 152.
Helmholtz'sche Doppelschicht 171.
 — Theorie 143.
Henrys Gesetz 82, 88.
Hittorfsche Methode 170.
 Hydratation 102.
 Hydrogele 3.
 Hydrosole 2.

I

Individualität der Primärteilchen 61.
 Inhomogenitäten 5.
 Intermizellare Flüssigkeit 171, 183.
 Isoelektrischer Punkt 144f.
 Ionenadsorption 166.
 Ionenladungen 166.

K

Kapillarrisosimeter 211f.
 Katalyse 224.
 Kataphorese 138.
 Keimbildung, spontane 218.
 Kinetischer Austausch der Moleküle 121.
 Koagulation 3, 46, 43, 150f.
 — irreversible der Metallhydrosole 187.
 — langsame 152f.
 — schnelle 152.
 — Theorie derselben 126.
 Koagulationsgeschwindigkeit 152f.
 Koagulationszeit 154.
Kohlrauschs Gesetz 174.
 Kollodiumfilter 23f.
 Kolloide: hydrophobe 32.
 — hydrophile 32.
 — lyophile 32, 43, 49.
 — irresoluble 33.
 — resoluble 33.
 — vom Gelatinetypus 33.
 — reversible 227.
 Kolloides Eisenoxyd 47.
 Kolloides Silber nach *Ca. Lea* 222.
 Kolloide Systeme 4.
 Kolloidmühle 46, 48.
 Kolloidphysik 35, 37.
 Kolloidreaktionen 97, 226.
 Komplexe Moleküle 103.
 Kondensation 84.
 Konzentrationsschwankungen 125.
 Kristallchenfreies Glas nach *Görtz* 78.
 Kristallisation der Kolloide 3.
 Kritische Temperatur 50.
 Kryosole 20.

L

Leitfähigkeit der kolloiden Lösungen 183.
 Lipoidtheorie *Overtons* 66.
 Lösungen, Definition der, 5.
 Lösungen, kolloide 4:
 — kristalloide 4.

M

Maxwellsches Verteilungsgesetz 99.
 Membrandialyse 204.
 Membranfilter 26, 61f.
 Membranfilter, chemische Analyse mit, 27.
 Membrangleichgewicht 200.
 Membranen, semipermeable 65.
 Membranstrukturen 61.
 Merkmale der Quellung 105.
 Micellartheorie 56.
 Micelle, *Nägels* 37.
 Micellverbände 172.

Mischungen im kritischen Gebiet 49.
 Mizelle 169f.
 — Natur der aufladenden Ionen 181.
 Molekülsiebe 65.
 Molekularvolumen und Durchdringungsvermögen 68.
 Mosers Hauchbilder 101.

N

Nernst-Coehnscher Apparat 145.
 Niederschlagsgallerten 59.

O

Ölemulsionen 145.
 Oberflächenreaktionen 95.
 Oberflächenspannung 117.
 Osmometer 28f.
 Osmotischer Druck 134f., 183.

P

Pektisation 3.
 Peptisation 126, 175, 223.
 — der Zinnsäure durch Salzsäure 184.
 — anderer Kolloide 185.
 — von Kolloidverbindungen 186.
 Peptisationsmittel 177.
 Photohaloide 116.
 Polyone 40.
 Positive kolloide Oxyde 190.
 Primärteilchen 40.
 — ihre Gestalt 52.
 — ihre Größe 44f., 47f.
 Protone 40.
 — flüssige 47.
 Pyrosole 20.

Q

Quellungsdruck 108.

R

Radiothor 70.
 Ramiefasern, Doppelbrechung 78.
 Reaktionen der Kolloidteilchen 220.
 Reduktionsprodukte, unlösliche, lösliche 222, 223.
 Röntgenaufnahme von Kolloiden 76f.
 — von Fettsäuren 97.
 Rousseaus Salz 96.
 Rubingläser 20.

S

Schichtungen, Liesegangsche 218.
 Schutzkolloide 228.
 Schutzwirkungen 97, 227.
 — des Hydrosols der Kieselsäure 229.
 — gegenüber reinen kolloiden Metallen 229.

Schutzwirkungen gegen Farbumschlag 233.

— trotz Sedimentation 231.
 Schutzzahl 228.
 Schwellenwert 150.
 Schwellenzone 151.
 Sedimentationsgleichgewicht 30, 130.
 Sekundärteilchen 39, 40.
 — Aggregatzustand 52.
 — ihre Größe 44f., 47.
 Semikolloide 33f.
 Semipermeabilität 65.
 Sensibilisierung 235.
 Siebwirkung 65, 68.
 Sichtbarmachung, Grenzo der 12.
 Sole 3.
 — Übergänge zwischen Elektrolytlösungen und irreversiblen Hydrosolen 188.
 Solventation 102.
 Sorption 81, 88, 120f.
 — chemische 82, 88.
 — elektrische 82, 88.
 — irreversible 121.
 Stäbchen, anisotrope 76.
 Stäbchendoppelbrechung 75.
 Steinsalze, gefärbte 20.
 Stockessche Formel 148f.
 Strukturlehre 35.
 Strukturen kristallinischer Gele 58.
 Subhaloide 96.
 Submikronen, Einteilung 12.
 Suspensionen, defin. 6.
 — kolloide 32, 48.
 — und Lösungen 7.
 Suspensoide 104.

T

Teilchenladung 143.
 Teilchenzahl 135.
 Temperaturänderungen an Kolloiden 70f.
 Thoriumoxyd 181, 185.
 Toxin, Trennung von Bakterien mit Membranfiltern 27.
 Tröpfchenbildung, Hardy 58.
 Trübungen 17, 46.
 Tyndalls Phänomen 9.

U

Überführungsapparat nach Coehn 141f.
 Ultrafiltration 23f., 182.
 Ultrafilter, feinporige 64.
 Ultramikronen 6.
 — Einteilung 64.
 Ultramikroskopie 9, 52, 57, 230.

V

Vacillone 49.
 Vakuumapparat 73.
 Vanadinpentoxyd 52.
 Viscosität 209f.

W

Wärmetönung 212.
 Wabenstrukturen durch dynamische Vorgänge 60.
 Wabentheorie 39, 55f.
 Wanderungsgeschwindigkeit der Kolloidteilchen 140.

Werners Nebenvalenzen 96.
 Wertigkeitsregel 153, 159—162.

X

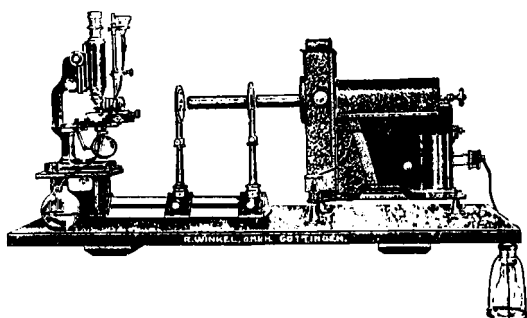
Xerogel 101.

Z

Zeolithe 122.
 Zerfall in Sekundär- und Primärteilchen 177.
 Zinnsäure, Alkalipectisation derselben 179.
 β -Zinnsäure 46.
 Zustandsänderungen 53, 176.

IMMERSIONS- ULTRA-MIKROSKOP

nach Professor Zsigmondy



zur ultramikroskopischen Untersuchung von
kolloidalen Lösungen, mit neuer Zusatz-
einrichtung für Untersuchung fester Körper
und die Benutzung der Biltzschen Küvette

★

R. W I N K E L, G. M. B. H.
G Ö T T I N G E N

Chemische Technologie

in Einzeldarstellungen

Begründer:
Prof. Dr. Ferd. Fischer

Herausgeber:
Prof. Dr. Arthur Binz

Bisher erschienen folgende Bände:

Allgemeine chemische Technologie:

- Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. Konrad Hartmann, Berlin. Mit 254 Abbildungen. Gebunden 17.—.
- Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen.** Von Ing. Carl Naske, Berlin. Dritte Auflage. Mit 415 Abbildungen. Geheftet 14.—, gebunden 16.—.
- Mischen, Rühren, Kneten.** Von Prof. Dr.-Ing. H. Fischer, Hannover. Zweite Auflage. Durchgesehen von Prof. Dr.-Ing. Alwin Nachtweh, Hannover. Mit 125 Figuren im Text. Geheftet 5.—, gebunden 7.—.
- Sulfurieren, Alkalischemelze der Sulfosäuren, Esterifizieren.** Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wichelhaus, Berlin. Mit 32 Abbildungen und 1 Tafel. Vergriffen.
- Verdampfen und Verkochen.** Mit besonderer Berücksichtigung der Zuckerfabrikation. Von Ing. W. Greiner, Braunschweig. Zweite Auflage. Mit 28 Figuren im Text. Geheftet 6.—, gebunden 8.—.
- Filtern und Pressen zum Trennen von Flüssigkeiten und festen Stoffen.** Von Ingenieur F. A. Bühler. Zweite Auflage. Bearbeitet von Prof. Dr. Ernst Jänecke. Mit 339 Figuren im Text. Geheftet 7.—, gebunden 9.—.
- Die Materialbewegung in chemisch-technischen Betrieben.** Von Dipl.-Ing. C. Michenfelder. Mit 261 Abbildungen. Gebunden 15.—.
- Heizungs- und Lüftungsanlagen in Fabriken.** Mit besonderer Berücksichtigung der Abwärmeverwertung bei Wärmekraftmaschinen. Von Obering. V. Hüttig, Professor an der Technischen Hochschule Dresden. Zweite, erweiterte Auflage. Mit 157 Figuren und 22 Zahlentafeln im Text und auf 6 Tafelbeilagen. Geheftet 20.—, gebunden 23.—.
- Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen.** Von Dr. Rudolf Bauer (†), München. Zum Druck fertiggestellt von Prof. Dr. H. Wieland, München. Mit 4 Abbildungen. Gebunden 18.—.
- Messung großer Gasmengen.** Von Ob.-Ing. L. Litinsky, Leipzig. Mit 138 Abbildungen, 37 Rechenbeispielen, 8 Tabellen im Text und auf 1 Tafel, sowie 13 Schaubildern und Rechentafeln. Geheftet 16.—, gebunden 18.—.

Chemische Technologie

in Einzeldarstellungen

Begründer:

Prof. Dr. Ferd. Fischer

Herausgeber:

Prof. Dr. Arthur Binz

Bisher erschienen folgende Bände:

Spezielle chemische Technologie:

- Kraftgas. Theorie und Praxis der Vergasung fester Brennstoffe.** Von Prof. Dr. Ferd. Fischer. Zweite Auflage. Neu bearbeitet und ergänzt von Reg.-Rat Dr.-Ing. J. Gwosdz. Mit 245 Figuren im Text. Geheftet 12.—, gebunden 15.—.
- Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung.** Von Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin. Zweite Auflage. Mit 180 Abbildungen. Geheftet 14.—, gebunden 18.—.
- Die Schmelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung.** Von Dr. W. Scheithauer, Generaldirektor. Mit 70 Abbildungen. Zweite Auflage. Geheftet 12.—, gebunden 14.—.
- Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung.** Von Dr. Otto Lange, München. Mit 26 Abbildungen. Gebunden 24.—.
- Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten.** Von R. G. Max Liebig, Hüttendirektor a. D. Mit 205 Abbildungen. Geheftet 26.—, gebunden 30.—.
- Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung.** Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Mit 111 Abbildungen. Gebunden 16.—.
- Chemische Technologie des Leuchtgases.** Von Dipl.-Ing. Dr. Karl Th. Volkmann. Mit 83 Abbildungen. Gebunden 8.—.
- Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen.** Von Dr. F. Muhlert, Göttingen. Mit 54 Abbildungen. Gebunden 14.—.
- Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens.** Von Prof. Walther Mathesius, Berlin. Zweite Auflage. Mit 39 Abbildungen und 118 Diagrammen. Geheftet 27.—, gebunden 30.—.
- Die Kalihydroxide, ihre Gewinnung und Verarbeitung.** Von Dr. W. Michels und C. Przibylla, Vienenburg. Mit 149 Abbildungen und einer Übersichtskarte. (Vergriffen. Neue Auflage in Vorbereitung.)
- Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen.** Von Prof. Dr. Friedr. Rose, Straßburg. Gebunden 20.—.
- Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie.** Von Professor Dr. J. Klimont, Wien. Zweite Auflage. Mit 43 Abbildungen. Geheftet 5.50, gebunden 7.50.
- Chemische Technologie der Legierungen.** Von Dr. P. Reinglaß. Die Legierungen mit Ausnahme der Eisen-Kohlenstofflegierungen. Mit zahlr. Tabellen und 212 Figuren im Text und auf 24 Tafeln. Gebunden 25.—.
- Der technisch-synthetische Campher.** Von Prof. Dr. J. M. Klimont, Wien. Mit 4 Abbildungen. Geheftet 5.—, gebunden 7.—.
- Die Luftstickstoffindustrie.** Mit besonderer Berücksichtigung der Gewinnung von Ammoniak und Salpetersäure. Von Dr.-Ing. Bruno Waeser. Mit 72 Figuren im Text und auf 1 Tafel. Geheftet 16.—, gebunden 20.—.
- Chemische Technologie des Steinkohlenteers.** Mit Berücksichtigung der Koksbereitung. Von Dr. R. Weißgerber, Duisburg. Geheftet 5.20, gebunden 7.30.
- Margarine.** Von Dr. Hans Franzen. Mit 32 Figuren im Text und auf 1 Tafel. Geheftet 10.—, gebunden 12.—.

VERLAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG-REUDNITZ

CHEMISCH-TECHNISCHE VORSCHRIFTEN

Ein Handbuch der speziellen chemischen Technologie, insbesondere für chemische Fabriken und verwandte technische Betriebe, enthaltend Vorschriften aus allen Gebieten der chemischen Technologie mit umfassenden Literaturnachweisen

von

DR. OTTO LANGE

Vorstandsmitglied der Metallwerke A.-G. für Metallveredelung, München;
Dozent an der Technischen Hochschule, München

Dritte, erweiterte und völlig neubearbeitete Auflage

4 starke Bände in Lexikonformat

Jeder Band geheftet 45 Goldmark, gebunden 50 Goldmark

**Über 30000 Vorschriften in übersichtlicher Gruppierung mit
genauen Literaturangaben und zuverlässigen Sachregistern!**

★

Aus den bisherigen Urteilen der Fachpresse:

Zeitschr. f. angew. Chemie: Das, was der Verfasser schon in der ersten Auflage seines Werkes anstrebte, hat er nunmehr in dieser gewaltigen Neubearbeitung voll erreicht: er hat ein Handbuch der Vorschriften zur Ausführung chemisch-technischer Verfahren geschaffen und damit dem einzelnen Forscher wie auch der gesamten chemischen Industrie ein Werk geschenkt, das die Zusammenhänge zeigt, die zwischen ähnlichen Herstellungs- und Gewinnungsmethoden und gemeinsamen Verbindungsmöglichkeiten von Roh-, Zwischen- und Fertigprodukten der chemischen Technik bestehen.

Umschau: Der „Lange“ ersetzt eine umfangreiche Bibliothek. Damit glaube ich nicht zuviel gesagt zu haben. Und ferner darf der „Lange“ in keiner größeren chemisch-technologischen Bibliothek fehlen.

Chemiker-Zeitung: Was das Buch vor den allermeisten sonstigen Rezeptenbüchern aufs vorteilhafteste auszeichnet, ist die Fülle aller möglichen Literaturangaben, die sich ebenso auf die Buchliteratur wie auf die mannigfachsten Fachzeitschriften und endlich auf die Patente des In- und Auslandes erstrecken.

Farbenzeitung: Überhaupt erscheint das Werk neben seinem eigentlichen Zweck, der im Untertitel als „Handbuch der speziellen chemischen Technologie“ gekennzeichnet wird, als ein geradezu unentbehrliches Hilfsmittel beim Literaturstudium... Es liegt ein schlechthin unentbehrliches Werk hier vor, das jeden, der mit einem der behandelten Gebiete zu tun hat, vor vieler unproduktiver Arbeit zu bewahren vermag. Es ist ein Nachschlagewerk im besten Sinne des Wortes und bietet in der Zusammenstellung eine treffliche Übersicht über die bekanntgewordenen Verfahren und daher auch vielerlei Anregung.

Carbid und Acetylen als Ausgangsmaterial für Produkte der chemischen Industrie. Von Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin, und Dr.-Ing. Armin Schulze, Altenburg. Mit 2 Figuren im Text. Preis geheftet 5 Goldmark, gebunden 6.50 Goldmark

Inhaltsverzeichnis: Physikalische Eigenschaften des Acetylens. — Chemische Eigenschaften des Acetylens. Bildungsweisen des Acetylens. Verhalten des Acetylens gegen Metalle und Metallsalze. Additions- und Substitutionsprodukte des Acetylens. Oxydation, Kondensation und Zerfall von Acetylen. Verwendung des Acetylens als Ausgangsmaterial für Produkte der chemischen Industrie. Acetylentetrachlorid (Tetrachloräthan) und seine Abkömmlinge. Herstellung von Ruß, Graphit und Wasserstoff. Herstellung von Acetaldehyd, Essigsäure, Aceton, Alkohol und deren Abkömmlinge. Herstellung von Acetaldehyd. Herstellung von Essigsäure. Herstellung von Alkohol, Äther, Essigsäureäthylester und anderen Verbindungen aus Acetaldehyd. Wirtschaftliches über die Herstellung von Alkohol. Herstellung von künstlichem Kautschuk. Herstellung von Lacken und anderen Polymerisationsprodukten aus Acetylen. — Die Kalkstickstoffindustrie. Herstellung des Kalkstickstoffs und seine Weiterverarbeitung. Wirtschaftliches über Kalkstickstoff.

Schluß des Vorworts: Unser Ziel war, nicht nur zu berichten, welche chemischen Körper bereits im Großbetriebe aus Carbid und Acetylen hergestellt werden. Vielmehr wollen wir gleichzeitig zeigen, wozu man überhaupt diese Körper benutzen könnte, um so anregend auf die weitere Entwicklung dieses aussichtsreichen Zweiges der chemischen Industrie zu wirken. So sei hier — lediglich als Beispiel — auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, das in den Carbidöfen entstehende Kohlenoxyd durch Überführung in Methylalkohol und Formaldehyd oder Ameisensäure nutzbringend zu verwerten, Versuche, die unseres Wissens noch nicht zur praktischen Verwendung heranreifen, die aber durchaus geeignet erscheinen, ein reiches Arbeitsgebiet neu zu erschließen.

Schamotte und Silika. Ihre Eigenschaften, Verwendung und Prüfung von Ober-Ing. L. Litinski, Leipzig. Mit 75 Abbildungen im Text und auf 4 Tafeln und 43 Zahlentafeln im Text. Preis geheftet Gm. 24.—, gebunden Gm. 27.—

I n h a l t

Vorwort. — Einleitung. Einteilung und Benennung feuerfester Erzeugnisse. Einiges über Rohstoffe für Schamotte- und Silikaerzeugnisse. — **Eigenschaften.** Schwerschmelzbarkeit. Chemische Zusammensetzung. Mechanische Festigkeit. Verhalten unter Belastung in der Hitze. Raumbeständigkeit. Wärmeleitfähigkeit. Spezifische Wärme. Verhalten gegen Temperaturwechsel. Widerstand gegen chemische Angriffe (Schlacken, Flugstaub, Salze, Dämpfe, Kohlenstoff). Porosität, Dichte und spezifisches Gewicht. Gasdurchlässigkeit. Farbe. Struktur. Äußere Form und Maßhaltigkeit. — **Verwendung.** Hochofenwerk. Stahlwerk. Eisengießerei. Metallhüttenwerke. Kokerei. Gaswerk. Zementindustrie. Kalkbrennerei. Keramische Brennöfen. Glashütte. Chemische Industrie. Elektrische Schmelzöfen. Gasgeneratoren. Dampfkesselfeuerungen. — **Prüfung.** Kegelschmelzpunkt. Chemische Analyse. Mechanische Festigkeit. Verhalten unter Belastung in der Hitze. Raumbeständigkeit. Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme. Widerstand gegen Temperaturwechsel. Verhalten gegen Schlackenangriffe. Porosität, Dichte, Volum- und spezifisches Gewicht. Gasdurchlässigkeit. Mikroskopische Prüfung. — **Nachtrag.** Behandlung des feuerfesten Materials. Einige andere feuerfeste Stoffe als Quarz und Schamotte. Ungebranntes feuerfestes Material. Feuerfeste Mörtel, Kitte und Überzüge. Literaturübersicht. Sachregister. Namenregister.

VERLAG VON OTTO SPAMER IN LEIPZIG-REUDNITZ

CHEMISCHE APPARATUR

ZEITSCHRIFT FÜR DIE MASCHINELLEN UND APPARATIVEN
HILFSMITTEL DER CHEMISCHEN TECHNIK

Schriftleitung: Zivilingenieur **BERTHOLD BLOCK**

Erscheint monatlich zweimal / Vierteljährlich 4 Goldmark

Für das Ausland Zuschlag für Porto usw.

Die „Chemische Apparatur“ bildet einen Sammelpunkt für alles Neue und Wichtige auf dem Gebiete der maschinellen und apparativen Hilfsmittel chemischer Fabrikbetriebe. Außer rein sachlichen Berichten und kritischen Beurteilungen bringt sie auch selbständige Anregungen auf diesem Gebiete. Die „Zeitschriften- und Patentschau“ mit ihren vielen Hunderten von Referaten und Abbildungen sowie die „Umschau“ und die „Berichte über Auslandpatente“ gestalten die Zeitschrift zu einem

ZENTRALBLATT FÜR DAS GRENZGEBIET VON CHEMIE
UND INGENIEURWISSENSCHAFT

FEUERUNGSTECHNIK

ZEITSCHRIFT FÜR DEN BAU UND BETRIEB
FEUERUNGSTECHNISCHER ANLAGEN

Schriftleitung:

DIPL.-ING. DR. P. WANGEMANN

Erscheint monatlich zweimal / Vierteljährlich 4 Goldmark

Für das Ausland Zuschlag für Porto usw.

Die „Feuerungstechnik“ soll eine Sammelstelle sein für alle technischen und wissenschaftlichen Fragen des Feuerungswesens, also: Brennstoffe (feste, flüssige, gasförmige), ihre Untersuchung und Beurteilung, Beförderung und Lagerung, Statistik, Entgasung, Vergasung, Verbrennung, Beheizung. — Bestimmt ist sie sowohl für den Konstrukteur und Fabrikanten feuerungstechnischer Anlagen als auch für den betriebsführenden Ingenieur, Chemiker und Besitzer solcher Anlagen.

F E U E R F E S T

ZEITSCHRIFT FÜR GEWINNUNG, BEARBEITUNG,
PRÜFUNG UND VERWENDUNG FEUERFESTER STOFFE

Schriftleitung:

Ob.-Ing. L. Litinsky

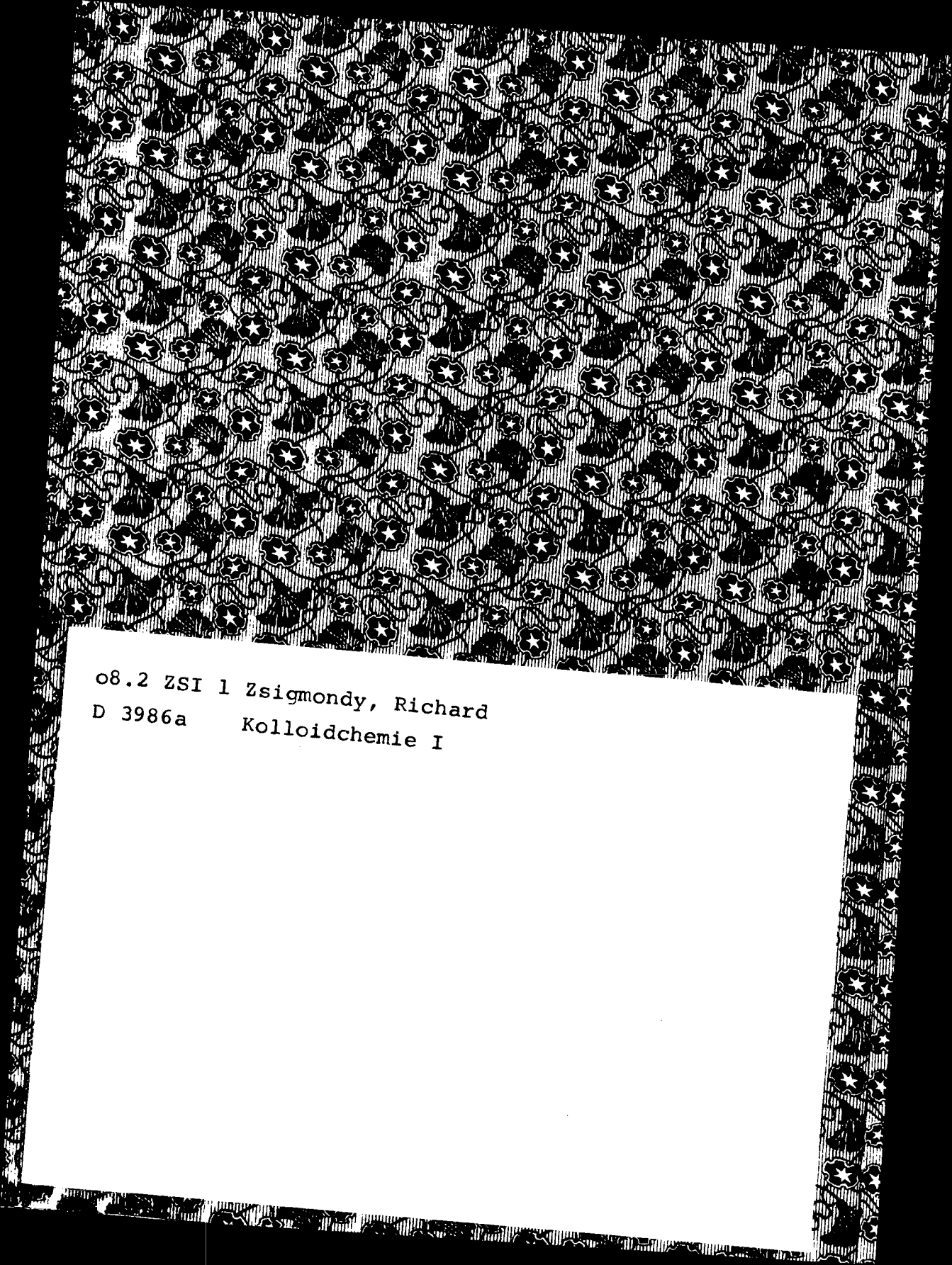
Erscheint monatlich einmal / Vierteljährlich 2.80 Goldmark

Für das Ausland Zuschlag für Porto usw.

Die Zeitschrift stellt sich die Aufgabe, ein Bindeglied zwischen Verbrauchern und Erzeugern zu werden. Da jede Industrie, jeder Fabrikationsprozeß an das feuerfesteste Material besondere Ansprüche stellt, so ist für dieses Industriegebiet ein Fachorgan ein tatsächliches Bedürfnis, um den modernen Methoden der Gewinnung, der Bearbeitung, der Prüfung und der Verwendung nachfolgen zu können. Das Programm der Zeitschrift umfaßt die Gewinnung und Aufbereitung der Rohstoffe, die Bearbeitung dieser Stoffe zu feuerfesten Steinen, die Anforderungen der verschiedensten Industriezweige, die charakteristischen Eigenschaften einzelner Fabrikationsprozesse in ihren typischen Wechselwirkungen, die Prüfung und Beurteilung der feuerfesten Stoffe und schließlich Normalisierungstragen.

PROBENUMMERN KOSTENLOS VOM VERLAG





o8.2 ZSI 1 Zsigmondy, Richard
D 3986a Kolloidchemie I

